



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101243098 B

(45) 授权公告日 2015.04.29

(21) 申请号 200580024717.9

(22) 申请日 2005.06.09

(30) 优先权数据

60/578,200 2004.06.09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2007.01.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2005/000909 2005.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02005/121158 EN 2005.12.22

(73) 专利权人 UTI 有限合伙公司

地址 加拿大阿尔伯特

(72) 发明人 P·E·R·瓜哈尔多 W·E·皮尔斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C07F 15/00(2006.01)

B01J 31/28(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

(56) 对比文件

CA 2442636 A1, 2002.10.10, 全文.

CA 2461191 A1, 2003.04.10, 全文.

CA 2290953 A1, 1999.01.07, 全文.

Patricio E. Romero, et al..

Direct Observation of a 14-Electron Ruthenacyclobutane Relevant to Olefin Metathesis. 《J. Am. Chem. Soc.》. 2005, 第 127 卷 5032-5033.

Patricio E. Romero, et al.. Rapidly Initiating Ruthenium Olefin-Metathesis Catalysts.. 《Angew. Chem. Int. Ed.》. 2004, 第 43 卷 6161-6165.

审查员 马进

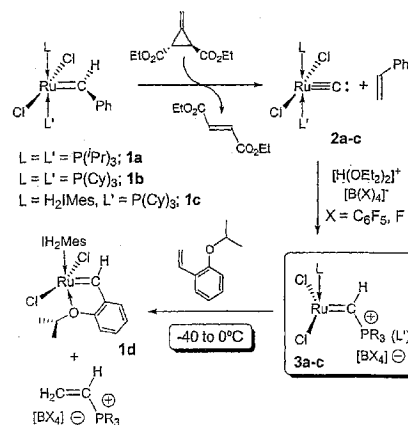
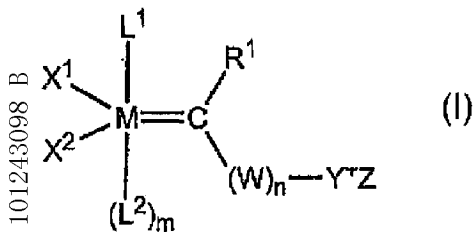
权利要求书2页 说明书25页 附图5页

(54) 发明名称

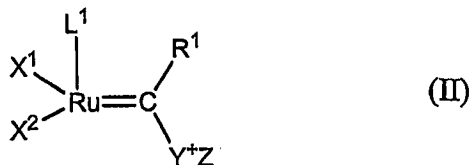
作为烯烃易位反应催化剂的含阳离子取代基的过渡金属卡宾配合物

(57) 摘要

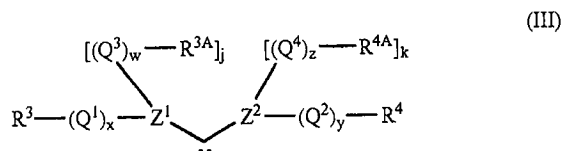
提供了适用于烯烃易位催化剂的有机金属配合物。该配合物是含有一个阳离子取代基的 8 族过渡金属, 且具有通式 (I) 的结构, 其中 M 是 8 族过渡金属, L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 是中性供电子配体, X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是阴离子配体, m 是 0 或 1, n 是 0 或 1, 和 R<sup>1</sup>、W、Y 和 Z 如同本专利所定义。也提供了合成该配合物的方法, 及利用该配合物作为烯烃易位催化剂的方法。



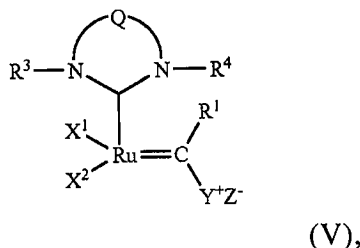
1. 一种有机金属配合物,其具有通式 (II) 结构



其中  $L^1$  是  $PR^5R^6R^7$ , 其中  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  各自独立地是芳基或  $C_1$ - $C_{10}$  烷基或  $L^1$  是结构式 III 的含有杂原子的卡宾配体;



w, x, y, 和 z 是 0,  $Z^1$  和  $Z^2$  是 N,  $R^{3A}$  和  $R^{4A}$  相连形成  $-Q-$ , 以使得配合物具有结构 (V):



其中 Q 具有结构  $-CR^8R^9-CR^{10}R^{11}-$  或  $-CR^8 = CR^{10}-$ , 其中  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地选自氢和  $C_1$ - $C_{12}$  烃基;  $R^3$  和  $R^4$  各自独立地选自 H 和  $C_1$ - $C_{20}$  烃基;

$X^1$  和  $X^2$  各自独立地是氯;

$R^1$  是氢或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基;

Y 是带正电荷的  $P(R^2)_3$ ;

$R^2$  是  $C_1$ - $C_{12}$  烷基或芳基;

Z 选自  $[B(C_6F_5)_4]^-$ ,  $[BF_4]^-$ ,  $[B(C_6H_5)_4]^-$ ,  $[CF_3S(O)_3]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[SbF_6]^-$ ,  $[AlCl_4]^-$ ,  $[FSO_3]^-$ ,  $[CB_{11}H_6Cl_6]^-$ ,  $[CB_{11}H_6Br_6]^-$  和  $[SO_3F : SbF_5]^-$ 。

2. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于,  $R^2$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基或苯基。

3. 如权利要求 2 所述的配合物,其特征在于,  $R^2$  独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基和苯基。

4. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于,  $L^1$  选自三环己基膦、三环戊基膦、三异丙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦和苯基二甲基膦。

5. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于, Q 具有结构  $-CR^8R^9-CR^{10}R^{11}-$ , 且  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  是氢。

6. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于, Q 具有结构  $-CR^8 = CR^{10}-$ , 且  $R^8$  和  $R^{10}$  是氢。

7. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于,  $R^3$  和  $R^4$  是均三甲苯基。

8. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于:

$L^1$  是 1,3-二(均三甲苯基)咪唑-2-亚基 (IMes) 或 1,3-二(均三甲苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基 ( $H_2$ IMes)。

9. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于,  $[Z]^-$  选自  $[B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、

$[\text{CF}_3\text{S}(\text{O})_3]^-$  和  $[\text{PF}_6]^-$ 。

10. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于, $Z^-$  是  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  或  $[\text{PF}_6]^-$ 。

11. 如权利要求 10 所述的配合物,其特征在于, $Z^-$  是  $[\text{BF}_4]^-$  或  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 。

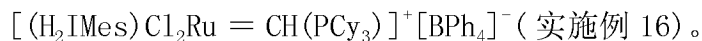
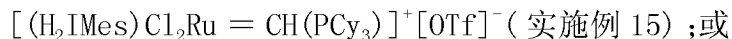
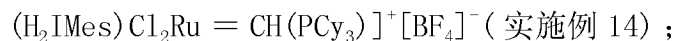
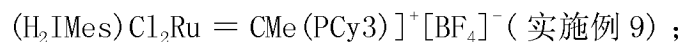
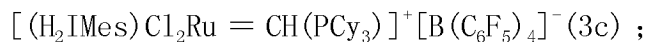
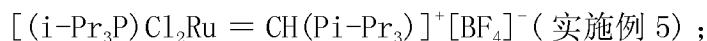
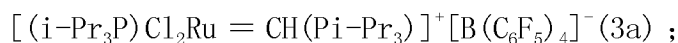
12. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于, $R^1$  是 H。

13. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于, $Y$  是  $i\text{-Pr}_3\text{P}$  或  $\text{Cy}_3\text{P}$ 。

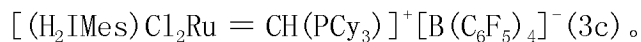
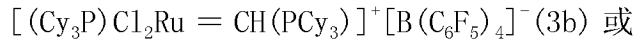
14. 如权利要求 11 所述的配合物,其特征在于, $Z^-$  是  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 。

15. 如权利要求 1 所述的配合物,其特征在于, $L^1$  是  $i\text{-Pr}_3\text{P}$ ,  $\text{Cy}_3\text{P}$  或  $\text{H}_2\text{IMes}$ ;  $R^1$  是 H;  $Y$  是  $i\text{-Pr}_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$  或  $\text{Cy}_3\text{P}$ 。

16. 一种有机金属配合物,其具有以下结构:



17. 一种有机金属配合物,其具有以下结构:



18. 一种合成权利要求 1-17 中任一项所述的有机金属配合物的方法,所述方法包括:

(a) 将 (i) 具有结构  $(\text{X}^1\text{X}^2)(\text{L}^1\text{Y})\text{Ru} \equiv \text{CR}^{16}$  的钌配合物与 (ii) 可有效地将所述钌配合物转化为钌碳化物  $(\text{X}^1\text{X}^2)(\text{Y})\text{Ru} \equiv \text{C}$ : 的试剂接触, (i) 中的  $\text{R}^{16}$  是  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基;和

(b) 将所述钌碳化物与质子化试剂  $[\text{H}(\text{O}(\text{R})_2)_2]^+[\text{B}(\text{R}^{15})_4]^-$  接触,其中 R 是  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,  $\text{R}^{15}$  是氟、芳基或全氟化芳基。

19. 一种催化烯烃易位反应的方法,该方法包括将烯烃试剂与催化有效剂量的如权利要求 1-17 中任一项所述的配合物在可有效实现烯烃易位的条件下相接触。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述烯烃试剂是环状的,易位反应是开环易位聚合 (ROMP)。

21. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述烯烃试剂是非环二烯,所述易位反应是环合易位 (RCM) 或非环二烯易位 (ADMET)。

22. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,两种烯烃试剂与催化有效剂量的所述配合物接触,而所述易位反应是交叉易位。

## 作为烯烃易位反应催化剂的含阳离子取代基的过渡金属卡宾配合物

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及烯烃易位催化剂,尤其涉及新的可用作烯烃易位催化剂的第 8 族过渡金属配合物。本发明可用于催化剂领域、有机合成领域和有机金属化学领域。

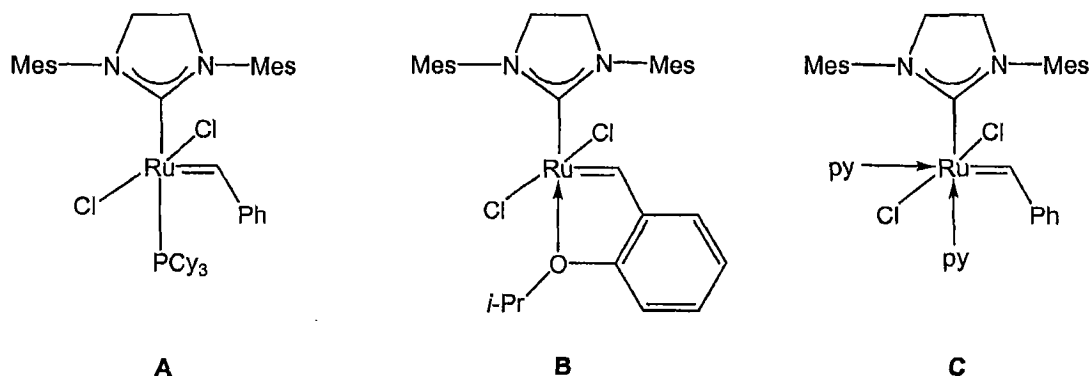
### 背景技术

[0002] 烯烃易位催化是一项有巨大影响的技术,其作为形成碳-碳键的通用方法在近年来受到极大的关注并被大量运用于有机合成和聚合物物化学 (R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Vol. 2 和 3 ;Wiley VCH, Weinheim, 2003)。烯烃易位反应家族包括环合易位 (RCM)、交叉易位 (CM 或 XMET)、开环易位聚合 (ROMP) 和非环二烯易位聚合 (ADMET)。烯烃易位反应的成功源于开发出了几种明确的过渡金属配合物,例如 Schrock 钼催化剂及 Grubbs 钌和铱催化剂 (参见,例如, Schrock (1999) Tetrahedron 55, 8141-8153 ;Schrock (1990) Acc. Chem. Res. 23, 158-165 ;Grubbs 等 (1998) Tetrahedron 54, 4413-4450 ;Trnka 等, (2001) Acc. Chem. Res. Res, 18-29 ;Grubbs, Handbook of Metathesis, Vol. 1 ;Wiley VCH, Weinheim, 2003)。随着这些配合物的发现,大量的烯烃易位研究工作集中在调整钌和铱卡宾催化剂上,以提高其活性、选择性和 / 或稳定性。最普遍的策略涉及用其他单齿配体代替原单齿状配体,以使催化剂配合物产生新的有益功能。

[0003] 最初的突破性钌催化剂主要是具有通式  $(PR_3)_2(X)_2M = CHR'$  的双磷配合物,其中 M 是钌 (Ru) 或铱 (Os), X 代表卤素 (如, Cl、Br 或 I), R 代表烷基、环烷基、或芳基 (如, 丁基、环己基或苯基), R' 代表烷基、烯基、或芳基 (如, 甲基、 $CH = C(CH_3)_2$  或苯基等) (见 Nguyen 等 (1992) J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3974-3975 ;Schwab 等 (1995) Angew. Chem., Int. Ed. 34, 2039-2041 ; Schwab 等 (1996) J. Am. Chem. Soc. 118, 100-110)。这些类型的催化剂的例子描述于 Grubbs 等人的美国专利 5, 312, 940、5, 969, 170 和 6, 111, 121。虽然这些配合物能够催化相当数量的烯烃易位转换反应,但这些双磷配合物显示出的反应活性比预期值低,而且在某些条件下寿命有限。

[0004] 本领域较近期的发展通过用大体积的 N-杂环卡宾 (NHC) 配体取代磷基配体之一 (Scholl 等 (1999) Organic Letters 1, 953-956) 得到通式为  $(L)(PR_3)(X)_2Ru = CHR'$  的配合物而提高了活性和稳定性,式中 L 代表 NHC 配体如 1,3-二均三甲苯基咪唑-2-亚基 (LMes) 和 1,3-二均三甲苯基-4,5-二氢咪唑-2-亚基 (sIMes), X 代表卤素 (如, Cl、Br 或 I), R 代表烷基、环烷基或芳基 (如, 丁基、环己基或苯基), R' 代表烷基、烯基或芳基 (如, 甲基、 $CH = C(CH_3)_2$ 、苯基等)。代表性结构包括配合物 A (出处同上)、配合物 B (Garber 等 (2000) J. Am. Chem. Soc. 122, 8168-8179) 和配合物 C (Sanford 等 (2001) Organometallics 20, 5314-5318 ;Love 等 (2002) Angew. Chem., Int. Ed. 41, 4035-4037) :

[0005]



[0006] 与先前的双膦配合物不同,这各种各样的咪唑基类(imidazolyliidene)催化剂通过催化易位反应有效地形成三取代和四取代烯烃的。这种类型的催化剂的例子在PCT出版物WO 99/51344和WO 00/71554中进行了描述。这些活性钌配合物中有一部分的其它合成和反应性的例子,在Fürstner等(2001)Chem. Eur. J. 第7卷,第15期,第3236-3253页;Blackwell等(2000)J. Am. Chem. Soc. 122,58-71;Chatterjee等(2000)J. Am. Chem. Soc. 122,3783-3784;Chatterjee等(2000)Angew. Chem. Int. Ed. 41,3171-3174;Chatterjee等(2003)J. Am. Chem. Soc. 125,11360-11370中进行了报道。通过使用体积更大的咪唑基类配体如1,3-二(2,6-二异丙基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基(Dinger等(2002)Adv. Synth. Catal. 344,671-677)或缺电子的膦配体如氟代芳基膦(Love等(2003)J. Am. Chem. Soc. 125,10103-10109)对这些催化剂进一步调整可导致更高的活性。

[0007] 配体取代导致催化剂活性提高的另一个例子是将(L)(PR<sub>3</sub>)(X)<sub>2</sub>M = CHR'配合物中的膦配体用一个或两个吡啶型的配体取代,得到通式(L)(L')<sub>n</sub>(X)<sub>2</sub>M = CHR'的化合物,式中n是1或2,L代表咪唑基配体,L'代表吡啶(Py)或取代的吡啶配体,X代表卤素(如,Cl、Br或I),而R'代表烷基、烯或芳基(如,甲基、CH = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、苯基等)。这些吡啶配合物是非常快速的引发剂,并且不仅能催化活跃的开环易位聚合反应(Choi等(2003)Chem. Int. Ed. 42, pp. 1743-1746),也能催化高度挑战性的过程如与丙烯腈的烯烃交叉易位(Love等(2002)Angew. Chem. Int. Ed. 41, pp. 4035-4037)。

[0008] 单齿配体取代的再一个例子是将卤素配体用芳基-氧配体取代,其中的一个例子产生了高活性的催化剂(L)(L')<sub>n</sub>(RO)<sub>2</sub>Ru = CHR',其中n = 1,L代表咪唑基配体,L'代表吡啶配体,R代表氟代芳基,R'代表烷基、烯基或芳基(Conrad等(2003)Organometallics 22, pp. 3634-3636)。

[0009] 调整烯烃易位催化剂的一种相异的策略涉及将附着在金属中心上的配体中的两个连接起来。特别有趣的是Hoveyda和其他人报道的螯和卡宾类(Gaber等(2000)J. Am. Chem. Soc. 122,8168-8179;Kingsbury等(1999)J. Am. Chem. Soc. 121,791-799;Harrity等(1997)J. Am. Chem. Soc. 119,1488-1489;Harrity等(1998)J. Am. Chem. Soc. 120,2343-2351)。这些催化剂格外稳定,可在空气中用色谱柱纯化。

[0010] 开发带电荷的钌金属配合物来区别催化性能和调节烯烃易位反应的工作较少。几个小组已证实了具有通式[(L)(L')(X)Ru = (C)<sub>n</sub> = CRR']<sup>+</sup>(L和L'是品类繁多的中性供电子体中的任意一种,X一般是卤素,n = 0,1,2...)的阳离子化合物。在美国专利6,590,048中,Fürstner讲授了阳离子亚乙烯基、亚丙烯基和更长的累积多烯配合物在各种各样烯烃易位反应中的应用。在美国专利6,500,975中,Schwab和他的同事们描

述了阳离子钌次烷基配合物的使用及其在缺电子烯烃的易位反应中的应用。在美国专利 6, 225, 488 中, Mukerjee 等讲授了 钌或钨的阳离子(双烯丙基)亚乙烯基配合物在降冰片烯衍生物的开环易位聚合反应中的应用。其他阳离子 8 族易位催化剂在 Jung 等 (2001) *Organometallics* 20 :2121 ;Cadierno 等 (2001) *Organometallics* 20 :3175 ;De Clereq 等 (2002) *Macromolecules* 35 :9943 ;Bassetti 等 (2003) 22 :4459 ;Prihs 等 (2004) *Organometallics* 23 :280 ;and Volland 等 (2004) *Organometallics* 23 :800 中有所描述。这些阳离子催化剂通常是通过从中性金属前体的配位层中夺取一个阴离子配体而得到。或者,中性配合物中的一个阳离子配体可以用中性配体来取代,从而形成阳离子金属配合物。与上述的配合物不同,Audic 等 (2003) *J. Am. Chem. Soc.* 125 :9248 运用烯烃交叉易位反应将咪唑鎓盐连接至 Grubbs 或 Grubbs-Hoveyda 催化剂前体的卡宾部分。所形成的配合物其紧邻的配位层有意地保持不变,但远端的咪唑鎓盐赋予了催化剂前体在某些离子性液体中的可溶性。这些工作针对的是开发离子液体“载体型”催化剂,以促进催化剂的再循环。

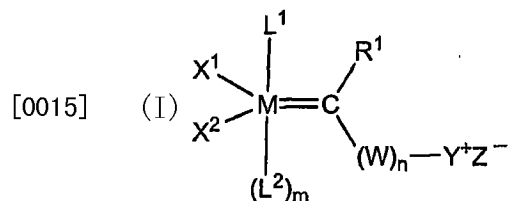
[0011] 如在下文将更详细论述的,通常可表达为  $X_2(L)(L')Ru = C(H)R$  的一些 Grubbs 催化剂低活性的根源在于其引发方式和反应活性物,从  $L'$  的可逆离解形成的 14 电子亚烷基  $X_2(L)Ru = C(H)R$  的可及性。对 Grubbs “第一代”催化剂,如  $Cl_2(PCy_3)_2Ru = C(H)Ph$  (Cy = 环己基) 的大多数改良是能够起到以下作用的改造:要么促进  $L'$  的丢失 (Love 等 (2003) *J. Am. Chem. Soc.* 125 :10103), 要么降低  $Cl_2(L)Ru = C(H)R$  重新捕获被释放的  $L'$  的趋势,  $L'$  是与烯烃底物竞争  $Cl_2(L)Ru = C(H)R$  中的不饱和金属中心的。作为替换,Hoveyda 已开发出了一系列催化剂,其中  $L'$  是与卡宾配体松散地缔合的螯和基团,其在初次易位过程中即被脱除。参见 Kingsbury 等 (1999) *J. Am. Chem. Soc.* 121 :791 ;Hoveyda (1999) *J. Am. Chem. Soc.* 121 :791 ;和 Garber 等 (2000) *J. Am. Chem. Soc.* 122 :8168。

[0012] 尽管有这些提高,仍然需要具有高活性且对空气和湿气稳定、热稳定、能耐受烯烃底物上官能团的烯烃易位催化剂。理想的催化剂也应当是活性“可调的”,包括引发时间和底物转化率。

## 发明内容

[0013] 本发明要解决的是本领域的上述需要,提供可用于烯烃易位反应催化的新的有机金属配合物。相对于已知的烯烃易位催化剂而言,新型催化剂显著地缩短易位反应的潜伏期,明显提高反应发生的速率,并且充分缩短反应完成的时间。因此,本发明的配合物是高活性的易位催化剂。

[0014] 在一个实施方案中,提供一种可用于烯烃易位催化的有机金属配合物,该配合物具有有通式 (I) 的结构



[0016] 式中:

[0017] M 是 8 族过渡金属;

[0018]  $L^1$  和  $L^2$  是中性供电子配体;

[0019]  $X^1$  和  $X^2$  是阴离子配体；

[0020]  $R^1$  是氢、 $C_1-C_{12}$  烷基或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基；

[0021]  $W$  是任选地取代和 / 或含杂原子的  $C_1-C_{20}$  亚烷基链段；

[0022]  $Y$  是被氢、 $C_1-C_{12}$  烷基、取代的  $C_1-C_{12}$  烷基、含杂原子的  $C_1-C_{20}$  烷基或取代的含杂原子的烷基所取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素；

[0023]  $Z^-$  是带负电荷的平衡离子；

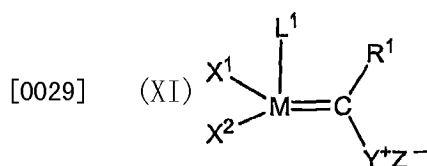
[0024]  $m$  是 0 或 1；和

[0025]  $n$  是 0 或 1；

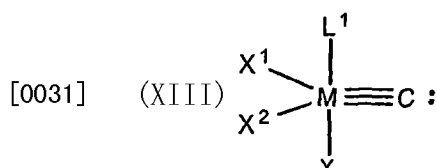
[0026] 其中  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $W$  和  $Y$  中的任意两个或多个可以共同组成环状基团。

[0027] 典型的催化剂是  $m$  和  $n$  都是 0 的那些。

[0028] 在另一个实施方案中，提供合成本发明的有机金属配合物的方法。一种此类方法涉及合成具有通式 (XI) 结构的有机金属配合物

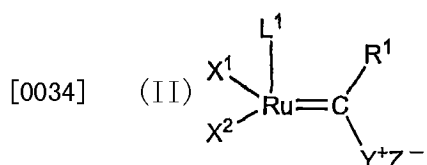


[0030] 式中  $M$  是 8 族过渡金属， $L^1$  是中性的供电子配体， $X^1$  和  $X^2$  是阴离子配体， $R^1$  是氢、 $C_1-C_{12}$  烷基或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基， $Y$  是被氢、 $C_1-C_{12}$  烷基、取代的  $C_1-C_{12}$  烷基、含杂原子的  $C_1-C_{20}$  烷基或取代的含杂原子的烷基取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素， $Z^-$  是带负电荷的离子，该方法包括将具有通式 (XIII) 结构的 8 族过渡金属碳化物



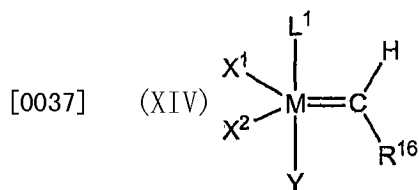
[0032] 与式  $[R^1]^+[Z]^-$  的离子试剂接触。离子试剂中的  $[R^1]^+$  部分通常是氢，可以是与极性溶剂缔合的（如在  $[H(Et_2O)_2][B(C_6F_5)_4]^-$  中，也称作“Jutzi 氏酸”；参见 Jutzi 等 (2000) *Organometallics* 19:1442）。

[0033] 本发明还提供合成具有通式 (II) 所示结构的有机金属配合物的方法。

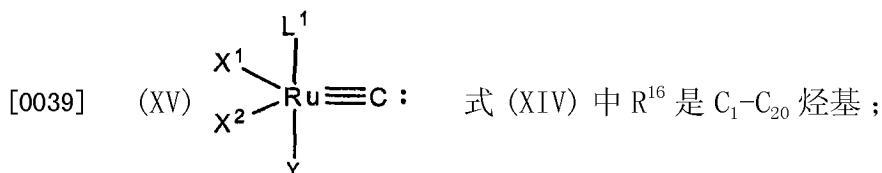


[0035] 式中  $L^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$  和  $Y$  如前定义，其中  $Y$  优选地是  $C_1-C_{12}$  烷基取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素，而  $Z^-$  为  $B(R^{15})_4^-$ ，式中  $R^{15}$  是氟、芳基或全氟芳基，该方法包括：

[0036] (a) 将 (i) 式 (XIV) 所示钌配合物



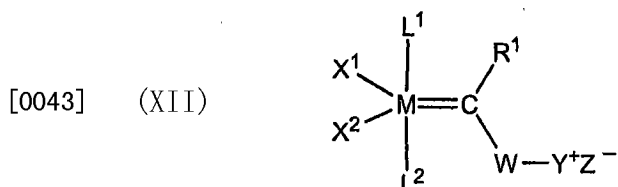
[0038] 与 (ii) 可有效地将钌配合物转化为钌碳化物 (XV) 的试剂相接触



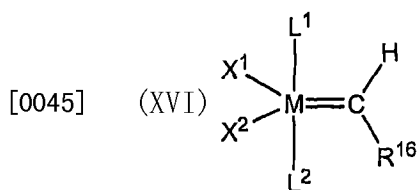
[0040] 以及

[0041] (b) 将钌碳化物与式  $[H(OR_2)_2]^+[B(R^{15})_4]^-$  所示的质子化试剂相接触, 其中 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烃基。

[0042] 在又一实施方案中, 提供合成具有通式 (XII) 结构的有机金属配合物的方法。

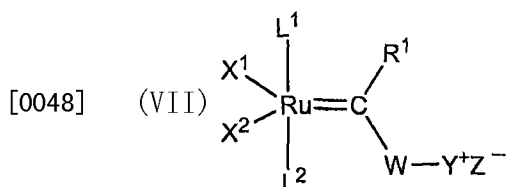


[0044] 其中 M、L<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup> 和 Y 如前所定义, W 是任选地取代和 / 或含杂原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 亚烷基链段 (linkage), Y 是被氢、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烃基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烃基、含杂原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基或取代的含杂原子的烃基所取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素, 而 Z<sup>-</sup> 是带负电荷的离子, 该方法包括将结构为 (XVI) 的有机金属配合物

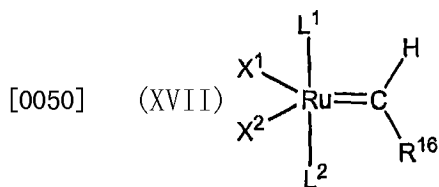


[0046] 与结构为 H<sub>2</sub>C = CR<sup>1</sup>-W-Y<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> 的离子试剂在能有效实现配合物中过渡金属亚烷基基团与试剂中的烯烃部分进行交叉易位反应的条件下相接触, 式 (XVI) 中 R<sup>16</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基。

[0047] 提供合成具有通式 (VII) 结构的本发明的有机金属配合物的另一此类方法



[0049] 其中 L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、W、Y 如前所定义, 其中 W 优选地是任选地取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 亚烷基链段, Y 优选地是取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素, 而 Z<sup>-</sup> 是 B(R<sup>15</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, 式中 R<sup>15</sup> 是氟、芳基或全氟代芳基, 该方法包括将结构为 (XVII) 的钌配合物



[0051] 与结构为 H<sub>2</sub>C = CR<sup>1</sup>-W-Y<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> 的离子试剂在能有效实现配合物中过渡金属亚烷基基团与试剂烯烃部分的交叉易位反应的条件下相接触, 式 (XVII) 中 R<sup>16</sup> 定义如上。

[0052] 在另一个实施方案中, 提供催化烯烃易位反应的方法, 包括将至少一种烯烃反应物与催化有效量的本发明的有机金属配合物在能有效实现烯烃易位的反应条件下相接触。



易位反应可以是环合易位、交叉易位、开环易位聚合或非环二烯易位聚合反应。

[0053] 相对于现有技术用作烯炔易位催化剂的 8 族过渡金属配合物,本发明代表了实质性的改进。现有技术的此类催化剂,包括在 Schrock 等 (1990) *J. Am. Chem. Soc.* 112 :3875 ; Schluock 等 (2003) *Angew. Chem.* 115 :4740 ;Schrock 等 (2003) *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 :4592 和 Trnka 等 (2001) *Acc. Chem. Res.* 34 :18 中所描述的那些催化剂在内,或者是具有高活性但对湿气敏感且不能耐受极性官能团的(如,在 Schrock 等的出版物中描述的那些),或者是对潮气不敏感且能耐受极性官能团但缺乏高活性的(如,Trnka 等描述的那些)。相反,本发明的配合物和方法提供所有前述优点,包括高活性、对潮气不敏感和能耐受极性官能团。此外,可以通过适当地配置阳离子基  $[Y]^+$  与金属中心间的距离把引发时间和底物(即,烯炔试剂)转化速率根据需要调整。

### 附图说明

[0054] 图 1 示意性地说明了合成具有通式 (II) 结构的本发明的催化剂的方法,如同实施例 1 到 7 所述。

[0055] 图 2 示意性地说明了合成具有通式 (VII) 结构的本发明的催化剂的方法。

[0056] 图 3 提供了按实施例 7 所述合成的  $(H_2IMes)(PCy_3)Ru = CH(PCy_3)^+[B(C_6F_5)]^-$  的 X 射线晶体结构的 ORTEP 图。

[0057] 图 4 是在  $273^\circ K$  用现有技术的催化剂和本发明的有机金属配合物催化二乙基二烯丙基丙二酸酯的环合易位反应的相对转化速率的图表。

[0058] 图 5 提供了按实施例 15 所述合成的  $(IH_2Mes)Cl_2Ru = CH(PCy_3)^+[OTf]^-$  的 X 射线晶体结构的 ORTEP 图。

[0059] 图 6 提供了按实施例 16 所述合成的  $(IH_2Mes)Cl_2Ru = CH(PCy_3)^+[BPh_4]^-$  的 X 射线晶体结构的 ORTEP 图。

[0060] 发明详述

[0061] (I) 定义和命名

[0062] 应该了解,除非另做说明,本发明不局限于具体的反应物、反应条件等,因为这些都是可变的。也应该了解,本文所用术语仅是为了描述特定的实施方案而不是用于限定。

[0063] 在说明书和所附权利要求书中,单数形式“一”、“一个(种)”、“该”和“所述”包括多个对象在内,除非上下文明显地有相反指示。这样,例如,提及“一(种)催化剂”或“一(种)配合物”时,包括不同催化剂或配合物的组合或混合物,也包括单一的催化剂或配合物,提及“一(种)取代基”时,包括单一的取代基也包括两个或多个相同的或不同的取代基,诸如此类。

[0064] 在本说明书和所附权利要求书中,将提及若干个术语,它们将被定义为具有以下含义:

[0065] 短语“具有通式”或“具有结构”并非用于限定而是以与通常使用“包含(括)”的相同方式使用。

[0066] 这里所用的术语“烷基”是指直链、支链或环状饱和烃基,通常一虽非必然 - 含有 1 到约 20 个碳原子,优选地是 1 到约 12 个碳原子,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基等,也可以是环烷基如环戊基、环己基等。一般而言,仍虽非必然,

本文的烷基包含 1 到约 12 个碳原子。术语“低级烷基”是指 1 到 6 个碳原子的烷基，而特定术语“环烷基”是指环状烷基，一般含 4 到 8，优选含 5 到 7 个碳原子。术语“取代烷基”指被一个或多个取代基取代的烷基，术语“含杂原子的烷基”和“杂烷基”指其中至少一个碳原子被杂原子所取代的烷基。如非另有说明，术语“烷基”或“低级烷基”分别包括直链、支链、环状、非取代、取代、和 / 或含杂原子的烷基和低级烷基。

[0067] 本文所用的术语“亚烷基”指双官能的直链、支链或环状烷基，其中“烷基”定义如上。

[0068] 本文所用的术语“烯基”指含有至少一个双键的 2 到约 20 个碳原子的直链、支链或环状烃基，如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四烯基、十六烯基、二十烯基、二十四烯基，诸如此类。本发明优选的烯基包含 2 到约 12 个碳原子。术语“低级烯基”指 2 到 6 个碳原子的烯基，特定术语“环烯基”指环状的烯基，优选地具有 5 到 8 个碳原子。术语“取代烯基”指被一个或多个取代基团取代的烯基，术语“含杂原子的烯基”和“杂烯基”指其中至少一个碳原子被杂原子取代的烯基。若无相反指示，术语“烯基”和“低级烯基”分别包括直链的、支链的、环状的、非取代的、取代的、和 / 或含杂原子的烯基和低级烯基

[0069] 本发明所用的术语“亚烯基”指双官能的直链、支链或环状烯基基团，其中“烯基”如上述定义。

[0070] 本发明所用的术语“烷氧基”指通过单个末端醚键连接的烷基。即，“烷氧基”可以用  $-O-$  烷基表示，其中烷基如上所定义。“低级烷氧基”指含 1 到 6 个碳原子的烷氧基团。类似地，“烯氧基”和“低级烯氧基”分别指与单个的末端醚键连接的烯基和低级烯基基团，“炔氧基”和“低级炔氧基”分别指与单个的末端醚键连接的炔基和低级炔基基团。

[0071] 本发明所用的术语“芳基”，如非特别说明，是指芳香取代基，其包含单个芳环或稠和在一起的、直接相连的或间接相连的（不同的芳环连接在一个公共基团如亚甲基或亚乙基部分上）多个芳环。优选的芳基基团包含 5 到 20 个碳原子，更优选的芳基基团包含 5 到 14 个碳原子。典型的芳基基团包含一个芳环或两个稠和的或连接的芳环，如苯基、萘基、联苯基、二苯醚、二苯胺、二苯甲酮，诸如此类。“取代芳基”指被一个或多个取代基团所取代的芳基部分，术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”指其中至少一个碳原子被杂原子取代的芳基取代基，在下文将要进一步详述。

[0072] 本发明所用的术语“芳氧基”指通过单个的末端醚键连接的芳基，其中“芳基”如上述定义。“芳氧基”基团可以表示为  $-O-$  芳基，其中芳基如上述定义。优选的芳氧基基团包含 5 到 20 个碳原子，更优选的芳氧基基团包含 5 到 14 个碳原子。芳氧基基团的例子包括但不限于苯氧基、邻-卤-苯氧基、间-卤-苯氧基、对-卤-苯氧基、邻-甲氧基-苯氧基、间-甲氧基-苯氧基、对-甲氧基-苯氧基、2,4-二甲氧基-苯氧基、3,4,5-三甲氧基-苯氧基，诸如此类。

[0073] 术语“酰基”指具有通式  $-(CO)-$  烷基、 $-(CO)-$  芳基或  $-(CO)-$  芳烷基的取代基，术语“酰氧基”指具有通式  $-O(CO)-$  烷基、 $-O(CO)-$  芳基或  $-O(CO)-$  芳烷基的取代基，其中“烷基”、“芳基”、“芳烷基”如上述定义。

[0074] 术语“环状的”指脂环或芳环取代基，其可以是被取代的或者是未被取代的和 / 或含杂原子的或不含杂原子的，其可以是单环的、双环的或多环的。术语“脂环（的）”按其常

规含义是指脂族环状部分,其与芳香环状部分相对应,可以是单环、双环或多环。

[0075] 术语“卤”和“卤素”按其常规含义是指氯、溴、氟或碘取代基。

[0076] 术语“氟代”按其常规含义是指用氟原子取代分子中或分子片断中的氢原子。术语“全氟代”按其常规含义是指分子或分子片断中的所有氢原子均被氟原子所取代。因而,“氟代”甲基基团包括  $-\text{CH}_2\text{F}$  和  $-\text{CHF}_2$ ,也包括“全氟代”甲基基团三氟甲基,即  $-\text{CF}_3$ 。

[0077] “烃基”指含 1 到约 30 个碳原子的单价的烃基自由基,优选地含 1 到约 20 个碳原子,更优选地是 1 到约 12 个碳原子,包括直链的、支链的、环状的、饱和的和饱和的,如烷基基团、烯基基团、芳基基团,诸如此类。术语“低级烃基”指 1 到 6 个碳原子的烃基,优选地含 1 到 4 个碳原子,术语“亚烃基”指含 1 到约 30 个碳原子的二价烃基部分,优选地含 1 到约 20 个碳原子,最优选地含 1 到约 12 个碳原子,包括直链的、支链的、环状的、饱和的和饱和的。术语“低级亚烃基”指 1 到 6 个碳原子的亚烃基基团。“取代的烃基”指被一个或多个取代基取代后的烃基,术语“含杂原子的烃基”和“杂烃基”指至少一个碳原子被杂原子取代后的烃基。同样地,“取代的亚烃基”指被一个或多个取代基取代后的亚烃基,术语“含杂原子的亚烃基”和“杂亚烃基”指至少一个碳原子被杂原子取代后的亚烃基。如无相反指示,术语“烃基”和“亚烃基”应被解释成分别包括取代的和/或含杂原子的烃基和亚烃基部分。

[0078] 术语“含杂原子的”,如“含杂原子的烃基基团”,指其中一个或多个碳原子被非碳原子如氮、氧、硫、磷或硅,通常是氮、氧或硫取代后的烃类分子或烃基分子片断。同样地,术语“杂烷基”指含杂原子的烷基取代基,术语“杂环”指含杂原子的环状取代基,术语“杂芳基”和“杂芳烃”分别指含杂原子的芳基和芳烃取代基,诸如此类。应注意,如同上面对术语“芳基”的描述,“杂环”基团或化合物可以是也可以不是芳烃,此外“杂环”可以是单环、双环或多环。

[0079] 就像在前述定义中间接提到的,在“取代的烃基”、“取代的烷基”、“取代的芳基”等中的“取代的”是指在烃基、烷基、芳基或其他部分中,至少一个与碳(或其他)原子相连的氢原子被一个或多个非氢取代基取代。这些取代基的例子包括但不限于:官能团如卤素、羟基、巯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  亚烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  炔氧基、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  烷芳氧基、酰基(包括  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  烷基羰基( $-\text{CO}-$ 烷基)和  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基羰基( $-\text{CO}-$ 芳基))、酰氧基( $-\text{O}-$ 酰基,包括  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  烷基羰氧基( $-\text{O}-\text{CO}-$ 烷基)和  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基羰氧基( $-\text{O}-\text{CO}-$ 芳基))、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  烷氧基羰基( $-(\text{CO})-\text{O}-$ 烷基)、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳氧基羰基( $-(\text{CO})-\text{O}-$ 芳基)、卤羰基( $-\text{CO}-\text{X}$ ,其中 X 是卤素)、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  烷基碳酸基( $-\text{O}-(\text{CO})-\text{O}-$ 烷基)、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基碳酸基( $-\text{O}-(\text{CO})-\text{O}-$ 芳基)、羧基( $-\text{COOH}$ )、羧酸盐基(carboxylato)( $-\text{COO}^-$ )、氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{NH}_2$ )、单( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基)-取代的氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基))、二( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基)-取代的氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基) $_2$ )、单( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基)-取代的氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{NH}-$ 芳基))、二( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基)-取代的氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{N}(\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基) $_2$ )、二-N( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基)、N( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基)-取代的氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基( $-(\text{CS})-\text{NH}_2$ )、单( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基)-取代的硫代氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基))、二( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基)-取代的硫代氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基) $_2$ )、单( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基)-取代的硫代氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{NH}-$ 芳基))、二( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基)-取代的硫代氨基甲酰基( $-(\text{CO})-\text{N}(\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基) $_2$ )、二-N( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基)、N( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  芳基)-取代的硫代氨基甲酰基、脲基( $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ )、氰基

(-C≡N)、氰氧基(-O-C≡N)、氰硫基(-S-C≡N)、异氰基(-N+≡C<sup>-</sup>)、甲酰基(-(CO)-H)、硫代甲酰基(-(CS)-H)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、单-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基)-取代的氨基、二-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基)-取代的氨基、单-(C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基)-取代的氨基、二-(C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基)-取代的氨基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基酰氨基(-NH-(CO)-烷基)、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基酰氨基(-NH-(CO)-芳基)、亚氨基(-CR=NH,其中R=氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳烷基等)、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基亚氨基(-CR=N(烷基),其中R=氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳烷基等)、芳基亚氨基(-CR=N(芳基),其中R=氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳烷基等)、硝基(-NO<sub>2</sub>)、亚硝基(-NO)、磺基(sulfo)(-SO<sub>2</sub>-OH)、磺酸盐基(sulfonato)(-SO<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>)、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基硫基(-S-烷基,也称作“烷基硫基”)、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基硫基(-S-芳基,也称作“芳基硫基”)、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基二硫基(-S-S-烷基)、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基二硫基(-S-S-芳基)、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基亚磺酰基(-(SO)-烷基)、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基亚磺酰基(-(SO)-芳基)、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基磺酰基(-SO<sub>2</sub>-烷基)、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基磺酰基(-SO<sub>2</sub>-芳基)、硼烷基(-BH<sub>2</sub>)、二羟硼基(-B(OH)<sub>2</sub>)、硼酸酯基(boronato-B(OR)<sub>2</sub>,其中R是烷基或其他烃基)、膦酰基(-P(O)(OH)<sub>2</sub>)、膦酸盐基(phosphonato)(-P(O)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>)、亚膦酸盐基(phosphinato)(-P(O)(O<sup>-</sup>))、二氧磷基(-PO<sub>2</sub>)、膦基(-PH<sub>2</sub>)、甲硅烷基(-SiR<sub>3</sub>,其中R是氢或烃基)和甲硅烷氧基(-O-甲硅烷基);和烃基部分C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基(优选C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基,更优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯基(优选C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯基,更优选C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基)、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>炔基(优选C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>炔基,更优选C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基)、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基(优选C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>芳基)、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷芳基(优选C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>烷芳基)、和C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳烷基(优选C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>芳烷基)。

[0080] 此外,前述的官能团可以-如果特定基团许可-进一步被一个或多个附加官能团或者一个或多个烃基部分(如上面明确列举的那些)所取代。类似地,上述烃基部分可以进一步被一个或多个官能团或另外的烷基部分(如明确列举的那些)所取代。

[0081] 术语“烯炔易位”是按现在的惯例使用的,指在包含烯炔的反应中在金属催化之下的碳-碳键的重新分配。

[0082] 当修饰语出现在两个或多个元素的清单之前时,意味着该修饰语适于清单中的每一个元素。例如,短语“取代的烷基、亚烷基和芳基”要解释为“取代的烷基,取代的亚烷基和取代的芳基”。类似地,当修饰语“含杂原子的”出现在可能含杂原子的基团清单之前时,意味着该修饰语适用于清单里的每一个成员。例如,短语“含杂原子的烷基、亚烯基和芳基”要解释为“含杂原子的烷基,含杂原子的亚烷基和含杂原子的芳基”。

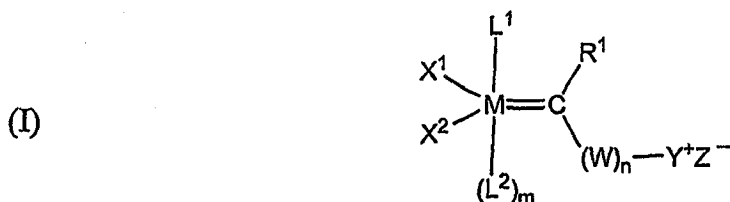
[0083] “任选的”或“任选地”意味着随后描述的情况可能出现也可能不出现,因此该描述包括情况出现的例子和情况不出现的例子。例如,短语“任选地取代的”意味着非氢取代基可能在给定原子上出现也可能不出现,因此该描述包括非氢取代基出现的结构和非氢取代基不出现的结构。

[0084] 本专利的分子结构中,根据 IUPAC 规定,用粗线或虚线来表示基团的特定构象。用不连续的线所表示的键表明该基团位于所画的分子总平面的下方,粗线所表示的键表明该基团位于所画的分子总平面的上方。

[0085] (II) 有机金属配合物

[0086] 本发明的有机金属配合物具有通式 (I) 的结构

[0087]



[0088] 其中 M、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、W、Y、Z、m 和 n 如下：

[0089] 作为过渡金属中心的 M 是 8 族过渡金属，尤其是钌或钨。在特别优选的实施方案中，M 是钌。

[0090]  $X^1$  和  $X^2$  是阴离子配体，可相同或不同，或者可以连接在一起形成环状基团，通常是五元环到八元环，虽非必然。在优选实施方案中， $X^1$  和  $X^2$  各自独立地是氢、卤素或下述基团之一： $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  烷氧基羰基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基羰基、 $C_2$ - $C_{20}$  酰基、 $C_2$ - $C_{20}$  酰氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基磺酸盐基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基磺酸盐基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷硫基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳硫基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基亚磺酰基或  $C_5$ - $C_{20}$  芳基亚磺酰基。任选地， $X^1$  和  $X^2$  可以被一个或多个选自  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基和卤素的部分所取代，而这些部分除了卤素外也可以进一步被一个或多个选自卤素、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_1$ - $C_6$  烷氧基和苯基的基团所取代。在后一种情况下，即， $X^1$  和  $X^2$  被取代时，优选氟取代基，得到氟代和全氟代的阴离子配体。在更优选的实施方案中， $X^1$  和  $X^2$  选自卤素、甲磺酸根、甲苯磺酸根、氟代  $C_2$ - $C_{20}$  酰氧基（如，三氟乙酸根， $CF_3CO_2$ ）、氟代  $C_1$ - $C_{20}$  烷基磺酸根（如，三氟甲磺酸根， $CF_3SO_3$ ，也称为“trilate”）、氟代  $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基（如，六氟异丙氧， $(CF_3)_2CHO$ ）和氟代  $C_5$ - $C_{20}$  芳氧基（如全氟代苯氧基， $C_6F_5O$ ）。在最优选实施方案中， $X^1$  和  $X^2$  均为氯。

[0091]  $R^1$  选自氢、烃基（如， $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  烷芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳烷基等）、取代的烃基（如，取代的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  烷芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳烷基等）、含杂原子的烃基（如，含杂原子的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  烷芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳烷基等）和取代的含杂原子的烃基（如，取代的含杂原子的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  烷芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳烷基等）和官能基团。代表性地， $R^1$  是氢、 $C_1$ - $C_{12}$  烃基或取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烃基，优选氢或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基，最理想的是氢。

[0092]  $L^1$  和  $L^2$  是中性供电子配体，m 是 0 或 1，意味着  $L^2$  是任选的。合适的  $L^1$  部分的例子包括但不限于膦、磺化膦、亚磷酸酯（phosphite）、单氧亚膦基（phosphinite）、亚磷酸酯（phosphonite）、胂、腈、醚（包括环醚）、胺、酰胺、亚胺、亚砷、羧基、亚硝基、吡啶、取代的吡啶（如卤代吡啶）、咪唑、取代的咪唑（如卤代咪唑）、吡嗪（如取代的吡嗪）、硫醚和杂原子取代的卡宾，而合适的  $L^2$  部分的例子包括但不限于膦、磺化膦、亚磷酸酯、单氧亚膦基、亚磷酸酯、胂、腈、醚（包括环醚）、胺、酰胺、亚胺、亚砷、羧基、亚硝基、吡啶、取代的吡啶（如卤代吡啶）、咪唑、取代的咪唑（如卤代咪唑）、吡嗪（如取代的吡嗪）和硫醚。优选的  $L^1$  配体是 N-杂环卡宾和膦，优选的  $L^2$  配体是膦。典型的膦是  $PR^5R^6R^7$ ，其中  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  各自独立地是芳基或  $C_1$ - $C_{10}$  烷基，尤其是伯烷基、仲烷基或环烷基。这类膦包括，如三环己基膦、三环戊基膦、三异丙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦或苯基二甲基膦。也应了解，当本发明的配合物含单一中性供电子配体（ $L^1$ ，而无  $L^2$ ）时，在极性有机溶剂或反应混合物中过渡金属中心可以与极性溶剂分子（如水、酮、醛、有机卤等等）或与底物（如丙烯腈）缔合。

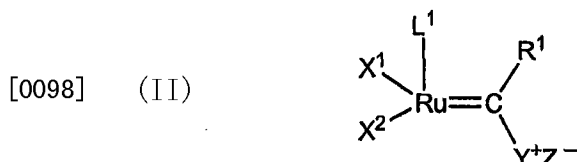
[0093] W 是任选地取代的和 / 或含杂原子的  $C_1-C_{20}$  亚烷基链段, 通常是任选地取代的  $C_1-C_{12}$  亚烷基链段, 如  $-(CH_2)_i-$ , 其中  $i$  是从 1 到 12 的整数且任意氢原子可以被如通九术语“取代的”的定义所描述的的非氢取代基取代。下标  $n$  是 0 或 1, 意味着 W 可以存在也可以不存在。在优选实施方案中,  $n$  是 0。

[0094] Y 是被氢、 $C_1-C_{12}$  烃基、取代的  $C_1-C_{12}$  烃基、含杂原子的  $C_1-C_{12}$  烃基或取代的含杂原子的  $C_1-C_{12}$  烃基所取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素。优选地, Y 是  $C_1-C_{12}$  烃基取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素。代表性的 Y 基团包括  $P(R^2)_3$ 、 $P(R^2)_3$ 、 $As(R^2)_3$ 、 $S(R^2)_2$ 、 $O(R^2)_2$ , 其中  $R^2$  独立选自  $C_1-C_{12}$  烃基; 在此范围之内, 优选的 Y 基团是结构为  $P(R^2)_3$  的膦, 其中  $R^2$  独立地选自  $C_1-C_{12}$  烷基和芳基, 因此包括, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基和苯基。Y 也可以是含有带正电荷的 15 族或 16 族元素的杂环基团。例如, 当所述 15 族或 16 族元素是氮时, Y 可以是任选地取代的吡啶基、吡嗪基或咪唑基。

[0095]  $Z^-$  是与阳例子配合物相关联的带负电荷的平衡离子, 实际上可以是任何阴离子, 只要这个阴离子相对于配合物中的组分、在所催化的易位反应中使用的反应物和试剂而言是惰性的。优选的  $Z^-$  部分是弱配位阴离子, 例如,  $[B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[B(C_6H_6)_4]^-$ 、 $[CF_3S(O)_3]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[FSO_3]^-$ 、 $[CB_{11}H_6Cl_6]^-$ 、 $[CB_{11}H_6Br_6]^-$  和  $[SO_3F:SbF_5]^-$ 。优选的适合作为  $Z^-$  的阴离子是  $B(R^{15})_4^-$ , 其中  $R^{15}$  是氟、芳基或全氟代芳基, 典型的是氟或全氟代芳基。最优选的适合作为  $Z^-$  的阴离子是  $BF_4^-$  和  $B(C_6F_5)^-$ , 最佳的是后者。

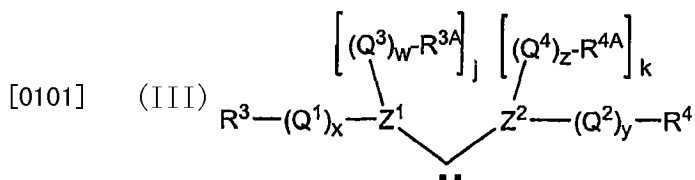
[0096] 应强调,  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、W 和 Y 中的任意两个或多个可以一起形成环状基团, 就像例如在 Grubbs 等人的美国专利 5, 312, 940 中公开的那样。当  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、W 和 Y 中的任意两个或多个基团连接起来以形成环状基团时, 这些环状基团可以是五元或六元环, 或者可以含有两个或三个五元或六元环, 它们可以是稠和的或连接起来的。该环状基团可以是脂族的或芳族的, 也可以是含杂原子的和 / 或取代的, 如同本节的部分 (I) 中所阐明的。

[0097] 通式 (I) 结构所涵盖的一组典型催化剂是  $m$  和  $n$  为 0 的那些, 因此配合物具有通式 (II) 的结构

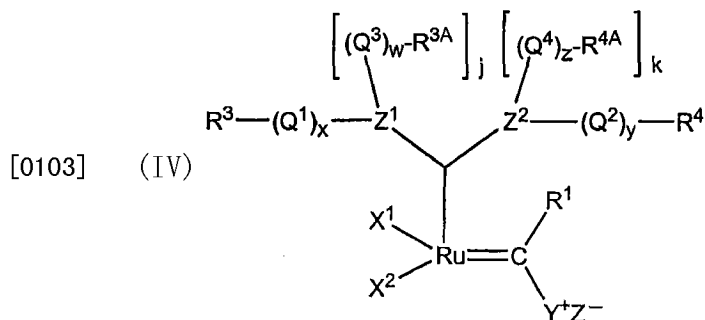


[0099] 可能且优选的  $X^1$ 、 $X^2$  和  $L^1$  配体和可能且优选的  $Y^+$  和  $Z^-$  部分一样, 即先前就通式 (I) 的配合物所描述的。M 是 Ru 或 Os, 优选 Ru,  $R^1$  是氢或  $C_1-C_{12}$  烷基, 优选氢。

[0100] 在通式 (II) 型的催化剂中,  $L^1$  优选地是具有通式 (III) 结构的含杂原子的卡宾配体



[0102] 因此配合物 (II) 具有通式 (IV) 的结构



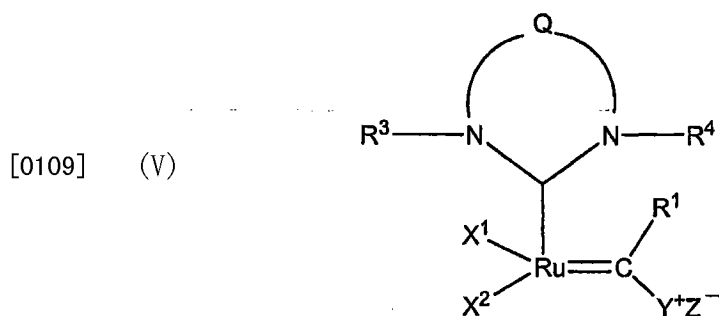
[0104] 其中  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Y$  和  $Z$  如前定义,其余取代基如下:

[0105]  $Z^1$  和  $Z^2$  是通常选自 N、O、S 和 P 的杂原子。因为 O 和 S 为二价,当  $Z^1$  是 O 或 S 时,  $j$  必定是 0,且当  $Z^2$  是 O 或 S 时,  $k$  必定是 0。但是,当  $Z^1$  是 N 或 P 时,  $j$  是 1,当  $Z^2$  是 N 或 P 时,  $k$  是 1。在优选实施方案中,  $Z^1$  和  $Z^2$  都是 N。

[0106]  $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  和  $Q^4$  是连接基 (linker),如  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基、取代的  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基、含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基、取代的含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基或  $-(CO)-$ ,且  $w$ 、 $x$ 、 $y$  和  $z$  独立地是 0 或 1,意味着每种连接基都是任选的。优选地,  $w$ 、 $x$ 、 $y$  和  $z$  都是 0。

[0107]  $R^3$ 、 $R^{3A}$ 、 $R^4$  和  $R^{4A}$  独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、含杂原子的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基和取代的含杂原子的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基。

[0108] 优选地,  $w$ 、 $x$ 、 $y$  和  $z$  是 0,  $Z^1$  和  $Z^2$  是 N,  $R^{3A}$  和  $R^{4A}$  连接起来形成  $-Q-$ ,从而使配合物具有通式 (V) 结构

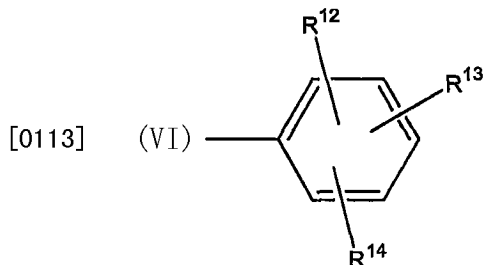


[0110] 其中  $R^3$  和  $R^4$  如上定义,优选  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个、更优选  $R^3$  和  $R^4$  两个都是 1 到 5 个环的脂族环或芳香环,且可任选地含有一个或多个杂原子和 / 或取代基。Q 是连接基,通常是亚烷基连接基,包括  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基、取代的  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基,含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基或取代的含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  亚烷基连接基,其中 Q 的邻近原子上的两个或多个取代基可以连接起来形成另外的环状结构,这个另外的环状结构可同样地被取代以提供 2 到约 5 个环的稠和多环结构。虽非必然,但 Q 通常是一个双原子链段或三原子链段,如  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}(\text{Ph})-$ ,其中 Ph 是苯基;  $=\text{CR}-\text{N}=\text{}$ ,产生非取代 ( $R = \text{H}$ ) 或取代 ( $R = \text{非氢}$ ) 的三唑基团;或  $-\text{CH}_2-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-$  (其中 R 是 H、烷基、烷氧基等)。

[0111] 在更优选的实施方案中, Q 是具有结构  $-\text{CR}^8\text{R}^9-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$  或  $-\text{CR}^8 = \text{CR}^{10}$  的双原子链段,优选  $-\text{CR}^8\text{R}^9-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ ,其中  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代的含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基和本节部分 (I) 所定义的官能团。在这里,官能团的例子包括羧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  烷氧基羰基、 $C_2$ - $C_{20}$  酰氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷硫基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳硫基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基磺酰基和  $C_1$ - $C_{20}$  烷基亚磺酰基,其可任选地被一个或多个选自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、羟基、巯基、甲酰基和卤素的基团所

取代。或者,  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  的任意两个可以连接在一起形成取代的或非取代的、饱和的或不饱和的环状结构, 如  $C_4$ - $C_{12}$  脂环基或  $C_5$  或  $C_6$  芳基, 其自身也可是被取代的, 如被连接的或稠和的脂环或芳环取代, 或者被其他取代基取代。

[0112] 当  $R^3$  和  $R^4$  是芳基时, 虽非必然, 但通常由一个或两个芳环组成, 其可以是被取代的也可以是未被取代的, 如  $R^3$  和  $R^4$  可以是苯基、取代的苯基、二苯基、取代的二苯基, 诸如此类。在一个优选实施方案中,  $R^3$  和  $R^4$  是相同的且具有结构 (VI)



[0114] 其中  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  各自独立地是氢、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  杂烷基、取代的  $C_1$ - $C_{20}$  杂烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、取代的  $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_5$ - $C_{20}$  杂芳基、 $C_5$ - $C_{30}$  芳烷基、 $C_5$ - $C_{30}$  烷芳基或卤素。优选地,  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  各自独立地是氢、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、 $C_5$ - $C_{14}$  芳基、取代的  $C_5$ - $C_{14}$  芳基或卤素。更优选地,  $R^3$  和  $R^4$  是均三甲苯基 (2,4,6-三甲苯基)。

[0115] 具通式 (II) 结构的示例性的有机金属配合物中:

[0116]  $L^1$  是 1,3-二(均三甲苯基)咪唑-2-亚基 (IMes) 或 1,3-二(均三甲苯基)基-4,5-二氢咪唑-2-亚基 ( $H_2$ IMes);

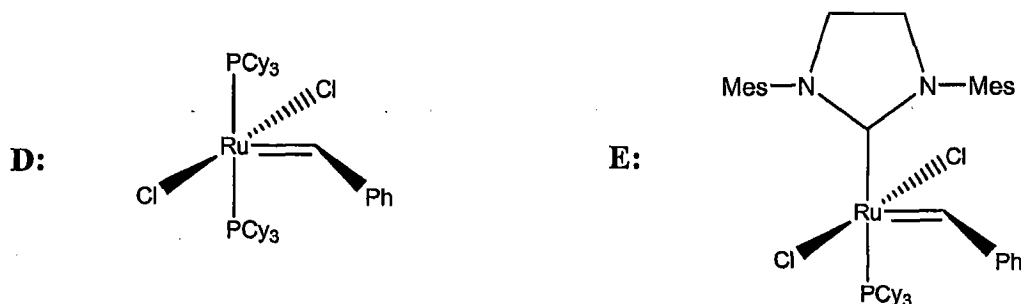
[0117]  $X^1$  和  $X^2$  是氯;

[0118]  $Y$  是  $P(R^2)_3$ , 其中  $R^2$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基和苯基; 和

[0119]  $Z^-$  是  $BF_4^-$  或  $B(C_6F_5)^-$ 。

[0120] 应理解, 具有通式 (I) 结构的有机金属配合物 (其中  $m$  是 0, 因此无  $L^2$  存在), 包括但不限于式 (II) 的配合物, 是高活性的烯烃易位反应催化剂。不受理论之局限, 据推断其高活性是由于第二个供电子配体的缺失。即, 实验 (Dias 等 (1997) *J. Am. Chem. Soc.* 119 :3887 和 Adhart 等 (2000) *J. Am. Chem. Soc.* 122 :8204) 和计算 (Adhart 等 (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126 :3496 和 Cavallo (2002) *J. Am. Chem. Soc.* 124:8965) 业已表明, 在已知催化剂  $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru = CHPh$  (D) 和  $(IMesH_2)(PCy_3)(Cl)_2Ru = CHPh$  (E) 中

[0121]

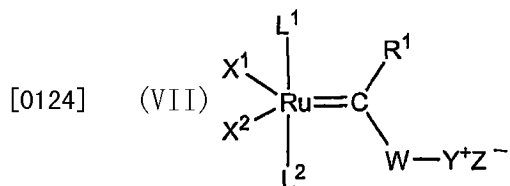


[0122] (其中“Cy”代表环己基, “Mes”代表均三甲苯基, “Ph”代表苯基), 活性物质是 14- 电子的亚烷基配合物  $Cl_2(L)Ru = C(H)Ph$ , 其中  $L$  分别是三环己基膦或  $H_2$ IMes。该活性物质是通过第二个供电子配体 (上述例子中的三环己基膦) 的解离形成的, 该过程可逆。因而可以理解的是对于那些式 (II) 所示的催化剂, 第二个供电子配体的缺失通过完全避开



引发步骤而改善了引发作用的动力学。

[0123] 通式 (I) 结构所涵盖的另一组催化剂中, M 是 Ru 或 Os, 优选 Ru, R<sup>1</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基, 优选氢, m 和 n 都是 1, 从而使该催化剂具有通式 (VII) 结构



[0125] 与通式 (II) 的配合物一样, 通式 (VII) 的配合物中可能且优选的 X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 配体和可能且优选的 W、Y<sup>+</sup> 和 Z<sup>-</sup> 部分一样, 即先前就通式 (I) 的配合物所描述的。

[0126] 具有通式 (VII) 结构的示例性的有机金属配合物中:

[0127] L<sup>1</sup> 是 1,3-二(均三甲苯基)咪唑-2-亚基 (IMes) 或 1,3-二(均三甲苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基 (H<sub>2</sub>IMes);

[0128] L<sup>2</sup> 选自三环己基膦、三环戊基膦、三异丙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦和苯基二甲基膦;

[0129] W 是任选地取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 亚烷基链段。

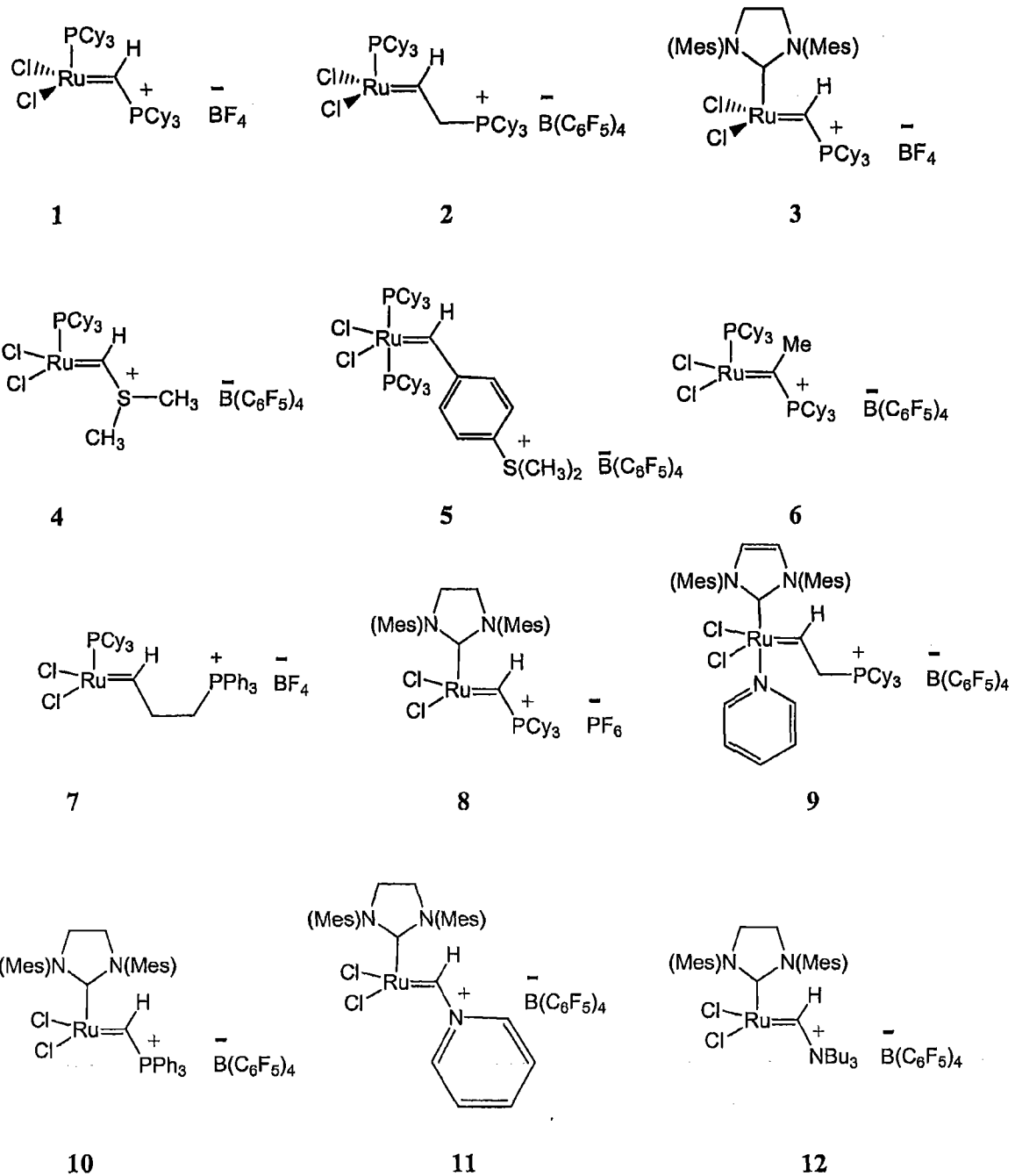
[0130] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是氯;

[0131] Y 是 P(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, 其中 R<sup>2</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基和苯基; 和

[0132] Z<sup>-</sup> 是 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sup>-</sup>。

[0133] 本发明的代表性有机金属配合物包括但不限于以下具体结构 1 到 12:

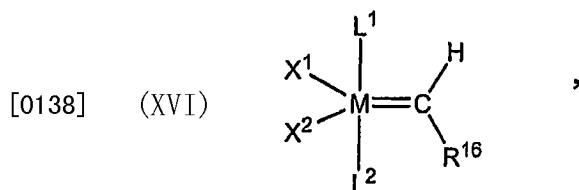
[0134]



[0135] 研究显示,本发明的有机金属配合物对氧和周围环境的潮气稳定且对热稳定。另外还显示,以固体形态储存于室温下的这些催化剂是长期稳定的。带官能团的烯烃的易位反应也能有效进行,用相对少量的催化剂配合物就能高产率地得到所需产物。

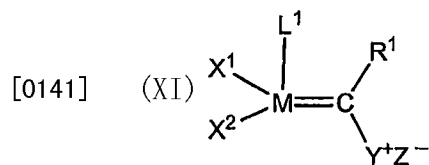
[0136] (III) 配合物的合成

[0137] 本发明的有机金属配合物是从具有通式 (XVI) 结构的 8 族过渡金属卡宾 或由此制备的 8 族过渡金属卡宾合成的

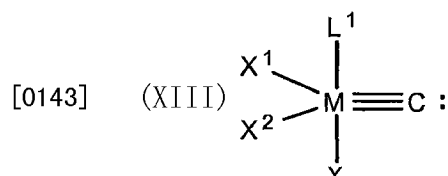


[0139] 其中 M、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 如前定义, R<sup>16</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基。

[0140] 例如,具有通式 (XI) 结构的有机金属配合物可以由具 (XIII) 结构的 8 族过渡金属卡宾与式  $[R^1]^+[Z]^-$  的离子试剂接触而合成

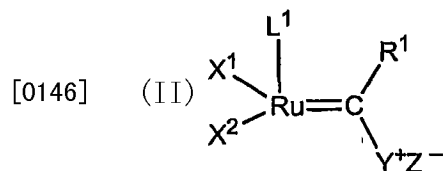


[0142] 其中 M 是 8 族过渡金属,  $L^1$  是中性供电子配体,  $X^1$  和  $X^2$  是阴离子配体,  $R^1$  是氢、 $C_1-C_{12}$  烷基或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基, Y 是被氢、 $C_1-C_{12}$  烷基、取代的  $C_1-C_{12}$  烷基、含杂原子的  $C_1-C_{12}$  烷基或取代的含杂原子的  $C_1-C_{12}$  烷基所取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素, 以及  $Z^-$  是负电荷离子,



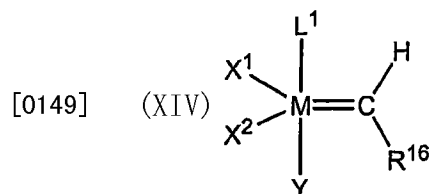
[0144] 。离子试剂中的  $[R^1]^+$  部分一般是氢, 且可以是与极性溶剂缔合的 (像在  $[H(Et_2O)_2][B(C_6F_5)_4]^-$  中; 见 Jutzzi 等 (2000), 如上所引用)。优选的  $Z^-$  部分, 如前文所指出, 是弱配位离子, 如  $[B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[B(C_6H_6)_4]^-$ 、 $[CF_3S(O)_3]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[FSO_3]^-$ 、 $[CB_{11}H_6Cl_6]^-$ 、 $[CB_{11}H_6Br_6]^-$  和  $[SO_3F:SbF_5]^-$ , 特别优选的是  $[B(C_6F_5)_4]^-$  和  $[BF_4]^-$ 。合适的离子试剂包括但不限于  $[H(Et_2O)_2][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[H(Et_2O)_2][BF_4]$ 、 $BF_3/HF$ 、 $HB(C_6H_6)_4C$ 、 $CF_3S(O)_3H$ 、 $HF-PF_5$ 、 $HF-SbF_5$ 、 $CHCl_3:AlCl_3$ 、 $HSO_3F:SbF_5$  和  $FSO_3H$ 。

[0145] 本发明还提供合成具有通式 (II) 结构的有机配合物的方法

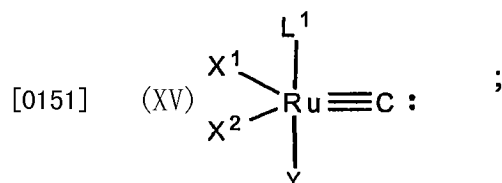


[0147] 其中  $L^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$  和 Y 如上所定义, 其中 Y 优选地是  $C_1-C_{12}$  烷基取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素,  $Z^-$  是  $B(R^{15})_4^-$ , 其中  $R^{15}$  是氟、芳基或全氟代芳基, 该方法包括:

[0148] (a) 将 (i) 结构 (XIV) 的钌配合物



[0150] 其中  $R^{16}$  是  $C_1-C_{20}$  烷基, 与 (ii) 可有效使钌配合物转化为钌碳化物 (XV) 的试剂相接触

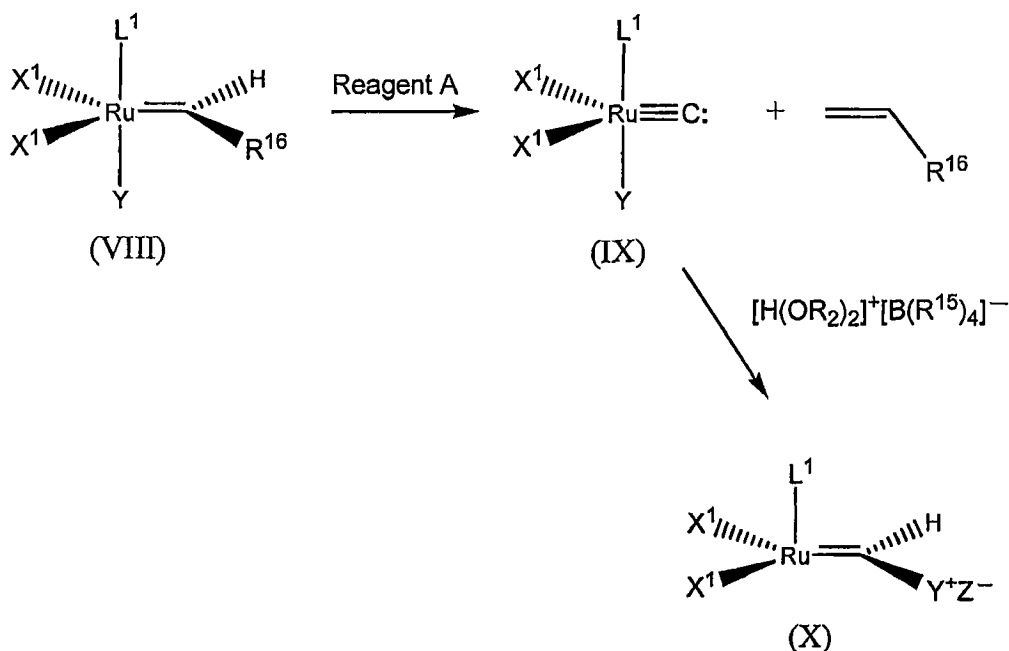


[0152] 和

[0153] (b) 将钌碳化物与通式  $[H(OR_2)_2]^+[B(R^{15})_4]^-$  的质子化试剂相接触, 其中 R 是  $C_1-C_6$  烷基。

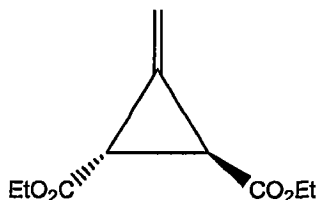
[0154] 下述流程图阐明了该合成法:

[0155]



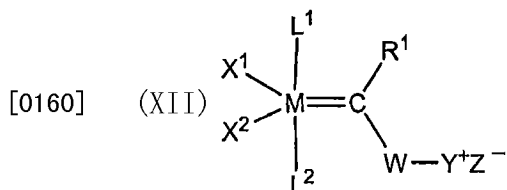
[0156] 在反应的最初步骤, 钌配合物 (VIII) ( $(X^1X^2)(L^1Y)Ru = CHR^{16}$ ) 与可有效地将钌配合物转化为钌碳化物 (IX) ( $(X^1X^2)(Y)Ru \equiv C:$ ) 的试剂 (流程图中记为“Reagent A”) 接触。如例子中所显示, 用于此目的的示例性的试剂是被称为 Feist 酯的亚甲基环丙基烯烃, 其结构是:

[0157]



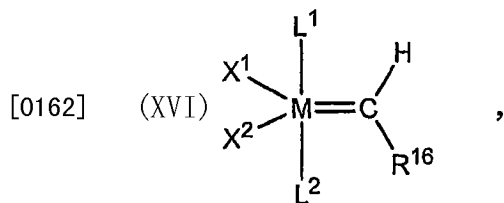
[0158] 配合物 (VIII) 和 Feist 酯之间的反应是易位反应, 结果是反式丁烯二酸二乙酯 ( $EtO_2C-CH = CH-CO_2Et$ ) 的消除和碳化物 (IX) 的生成。随后的反应包括碳化物 (IX) 用亲电试剂  $[H(OR_2)_2]^+[B(R^{15})_4]^-$  的质子化以及配体 Y 转移到质子化后的碳化物碳原子上, 形成配合物 (X)。参见图 1。

[0159] 在另一个实施方案中, 提供合成具有通式 (XII) 结构的有机金属配合物的方法



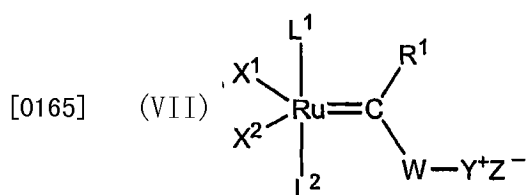
[0161] 其中  $M$ 、 $L^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$  和  $Y$  如前所定义,  $W$  是任选地取代的和 / 或含杂原子的  $C_1-C_{20}$  亚烷基链段,  $Y$  是被氢、 $C_1-C_{12}$  烷基、取代的  $C_1-C_{12}$  烷基、含杂原子的  $C_1-C_{12}$  烷基或取代的含杂原子的烷基所取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素,  $Z^-$  是带负电荷的离子, 该方法包括将

结构为 (XVI) 的有机金属配合物

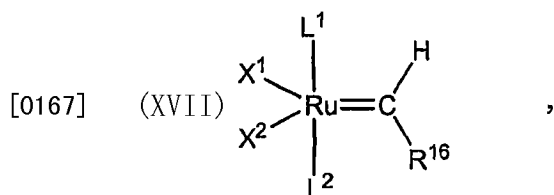


[0163] 式中  $R^{16}$  是  $C_1-C_{20}$  烃基, 与结构为  $H_2C = CR^1-W-Y^+Z^-$  的离子试剂在可使配合物中的过渡金属亚烷基基团与试剂中的烯基部分有效发生交叉易位的条件下相接触。如同在图 2 中的反应流程 2 所示, 配合物 (XVI) 与缺失  $L^2$  部分的配合物处于平衡中。因此, 前述的合成方法也适用于制备通式 (I) 的配合物, 其中  $m$  是 0,  $n$  是 1。

[0164] 在另一个实施方案中, 本发明提供合成本发明的具有通式 (VII) 结构的有机金属配合物的方法



[0166] 式中  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $W$  和  $Y$  如前所定义, 其中  $W$  优选地是  $C_1-C_{12}$  烃基取代的带正电荷的 15 族或 16 族元素, 而  $Z^-$  是  $B(R^{15})_4^-$ , 其中  $R^{15}$  是氟、芳基或全氟代的芳基, 该方法包括使结构为 (XVII) 的钌配合物



[0168] 式中  $R^{16}$  如上定义, 与结构为  $H_2C = CR^1-W-Y^+Z^-$  的离子试剂在可使配合物中的钌亚烷基基团与试剂中的烯基部分有效地发生交叉易位的条件下相接触。该反应由列于图 2 的流程说明。

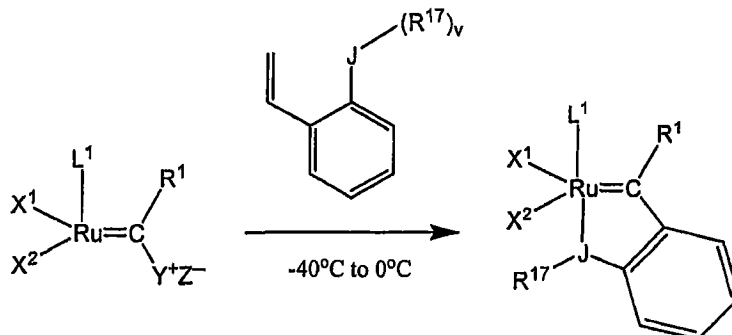
[0169] (IV) 应用

[0170] 本发明的有机金属配合物可用于催化烯炔易位反应, 包括 ROMP、RCM、ADMET 和 XMET 反应。因此, 在又实施方案中, 本发明提供催化烯炔易位反应的方法, 该方法包括使烯类试剂与催化有效量的本发明的有机金属配合物在可使烯炔易位有效发生的条件下相接触。顾名思义, ROMP 是用环烯炔底物、RCM 和 ADMET 是用非环二烯、XMET 是与两个烯类反应物进行的反应。

[0171] 反应条件是那些通常用于 Grubbs 系列的易位催化剂所催化的烯炔易位反应的条件, 例如在 Grubbs 等的美国专利 US5312940、US5342909、US5831108、US5969170、US6111121 和 US6211391 所描述。配合物可以溶解于反应介质中或附接于固相载体; 如催化剂领域所理解的, 合适的固相载体可以是人工合成的、半合成的或天然的材料, 其可以是有机或无机的, 如聚合物的, 陶瓷的或金属的。附接于载体上的方式可以通过离子相互作用或是通过共价连接, 这种共价连接可以是直接的或间接的; 如果是间接的, 这种连接通常发生于载体表面的官能团与催化剂配合物上的配体或取代基之间。

[0172] 配合物也可用于合成“Grubbs-Hoveyda”催化剂,其中单一的部分与卡宾碳原子共价键合且包含有与过渡金属中心相配合的官能团。见 Kingsbury 等 (1999) *J. Am. Chem. Soc.* 121 :791 ;Hoveyda (1999) *J. Am. Chem. Soc.* 121 :791 ;和 Garber 等 (2000) *J. Am. Chem. Soc.* 122 :8168。该类反应列于下述流程:

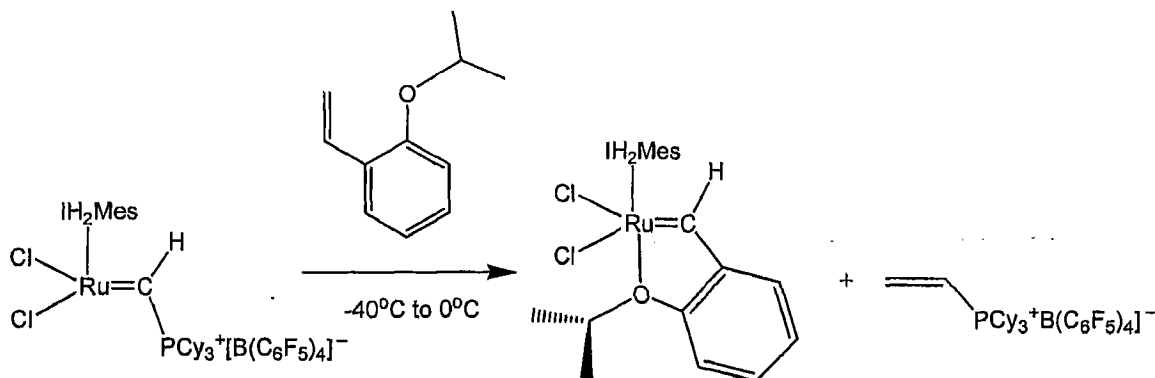
[0173]



[0174] 在上面的流程中, $L^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $Y$  和  $Z$  如前所定义; $R^1$  通常是氢; $J$  是能与钌配位的杂原子,如 O、S、N 等,优选 O; $R^{17}$  是  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、含杂原子的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基或取代的含杂原子的烷基,优选  $C_1$ - $C_6$  烷基; $v$  是 1 或 2,代表与  $J$  结合的  $R^{17}$  取代基的数目。

[0175] 该反应的一个具体例子如下:

[0176]



[0177] 见 Romero 等 (2004) *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 :6161-6165。

[0178] 应理解,尽管结合本发明的优选的具体实施方式对本发明进行了描述,但前面的描述和随后的例子都是用于说明而非限制本发明的范围。对本领域技术人员而言,本发明范围内的其它方面、优点和改进将是显而易见的。

[0179] 在下面的实施例中,努力地想确保所用数值的准确性(如,数量、温度等),但某些实验误差和偏差应当考虑在内。若无相反指示,温度是摄氏度,压力是大气压或接近大气压。

[0180] 实验:

[0181] 在这里的实施例中,所用的装置和一般步骤、以及试剂和起始原料的来源和合成如下:

[0182] 储存对空气和湿气敏感的化合物以及操作对空气敏感的物质,均在充满氩气的 Innovative Technology System One 干燥箱中进行。反应或者是在使用标准 Schlenk 技术的双重真空系统中进行,或者是在小规模反应的干燥箱的氮气氛围下进行。二乙基二烯丙基丙二酸酯购自 Aldrich 且未进一步纯化。 $CH_2Cl_2$  预干燥后储存于含  $CaH_2$  的玻璃瓶

中,使用前立即重蒸。戊烷用钠储存和干燥并用二苯甲酮作为指示剂,用前真空蒸馏。戊烷保存并在钠镜上干燥,用二苯甲酮羰游基作为指示剂,并在使用前真空蒸馏。 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  购自 Cambridge Isotopes,用  $\text{CaH}_2$  干燥,真空蒸馏后储存于合适的玻璃瓶中。

[0183] 核磁共振 (NMR) 谱用的仪器是 Bruker ACE-200 ( $^1\text{H}$ , 200.134MHz)、AMX300 ( $^1\text{H}$  300.138,  $^{19}\text{F}$  282.371MHz) 和 BAM-400 ( $^1\text{H}$  400.134MHz,  $^{13}\text{C}$  100.614MHz,  $^{11}\text{B}$  128.377MHz)。所有  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  谱均  $\text{Me}_4\text{Si}$  为外标,参照残余溶剂峰作为 0ppm。 $^{11}\text{B}$  NMR 谱以  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  为外标,将其作为 0ppm,  $^{19}\text{F}$  谱外标为 -163ppm 的  $\text{C}_6\text{F}_6$ , 和 0ppm 的  $\text{CFCl}_3$ 。元素分析用的是 Control Equipment Corporation 的 440Elemental Analyzer 型元素分析仪。

[0184]  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1a) 和  $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1b) 按文献方法制备。 $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1c) 购自 Materia, Inc. (加利福尼亚州 Pasadena 市)。Schrock 催化剂购自 Strem。Feist 酸按 Gilchrist 和 Rees 所述的方法制备 (Gilchrist 等 (1968) J. Chem. Soc. (C), p. 769), 起始原料为市售的 2,4-二甲基-6-氧吡喃-3-羧酸乙酯 (ethyl isodehydracetate, 97%, Acros Organics), 按所述的方法溴化得到 5-溴-2,4-二甲基-6-氧吡喃-3-羧酸乙酯。该  $\alpha$ -吡喃酮按报道的步骤皂化得到数克的 Feist 酸。二酸的 Fisher 酯化是通过将浅黄色的 Feist 酸溶于甲醇然后加 2-3 滴浓硫酸来实现。搅拌过夜后,旋蒸除去溶剂得到浅黄色油状物。该油状物重新溶解于乙醚之中,用 5 重量%的  $\text{NaHCO}_3$  溶液处理两次,用蒸馏水处理两次,再用  $\text{MgSO}_4$  干燥。过滤并蒸除溶剂得到浅黄色油状物,  $^1\text{H}$ NMR 证实其为纯的 Feist 酸二甲酯。产率是定量的。此外,油状物在真空下冷却至  $-78^\circ\text{C}$  可固化。室温下油状物解冻成为更易处理的固体。因其低熔点,该二甲酯存于冰箱中。

[0185] 实施例 1 到 7 描述了按图 1 中的流程 1 制备的配合物的合成和表征。

[0186] 实施例 1

[0187]  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2a) 的制备

[0188] 在手套箱中,将溶解在约 15mL 干燥的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1a, 1.00g, 1.71mmol) 加入装有搅拌棒的 50mL 圆底瓶中。通过吸管向该溶液中一次性加入溶解于约 5mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的 0.291g (1.71mmol) Feist 酯。1 分钟内,溶液颜色由紫色变为褐色;继续搅拌 20 分钟。然后将烧瓶连接到真空系统上除去溶剂至干燥。继续干燥约 30 分钟以除去大部分的苯乙烯副产物。烧瓶在空气中打开,将固体残留物转移到升华装置中,在  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  下真空处理 1.5 小时,大部分丁烯二酸副产物被除去。此时,可能还残留一些痕量的有机原料 (如 Feist 酯、苯乙烯或丁烯二酸,总量  $< 5\%$ ), 它们可以通过将配合物悬浮于含水戊烷、搅拌 1 分钟而后分除上清液来除去。将该步骤重复两次,得到褐色固体,为分析纯的碳化物。产率: 825mg (96%)。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): d 1.43 (dd, 36H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{P-H}} = 14.1\text{Hz}$ ), d 2.71-2.79 (二阶多重峰, 6H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ )。  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) = d 46.9 (s, Ru-PiPr<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): d 19.81 (s,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ), 22.94 (app. t,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ , “Jc-p” = 13.8Hz), d 472.9 (Ru  $\equiv$  C)。

[0189] 实施例 2

[0190]  $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2b) 的制备

[0191] 按照与实施例 1 中制备 2a 相似的方法制备,以 90-95% 的产率得到 2b。光谱参数符合之前的报道 (即 Carlson (2000) J. Am. Chem. Soc. 124:1580)。

## [0192] 实施例 3

[0193]  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2c) 的制备

[0194] 在手套箱中, 将溶解在约 20mL 干燥的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1c, 1.50g, 1.76mmol) 加入装有搅拌棒的 50mL 圆底瓶中。边搅拌边通过吸管向该溶液中一次性加入溶解于约 10mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的 0.300g (1.76mmol) Feist 酯,。与 2a-b 的制备相比, 没有观察到立即可见的变化, 将溶液搅拌过夜 (分别进行的 NMR 实验表明在该浓度下, 反应约需 4 小时完成)。后处理步骤与上述 2a-b 的相同, 得到棕色固体, 对应于纯的碳化物 2c。产率: 1.22g (90%)。

## [0195] 实施例 4

[0196]  $(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{Pi-Pr}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (3a) 的合成

[0197] 在手套箱中, 将  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2a, 400mg, 0.793mmol) 和  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  (657mg, 0.793mmol) 称入 50mL 圆底烧瓶中。该烧瓶装上带有 Kontes 阀的玻璃连接器, 并连至真空系统上。将烧瓶抽真空, 在干冰 / 丙酮浴提供的  $-78^\circ\text{C}$  下,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20mL) 冷凝在固体上。然后将溶液温热至室温并继续搅拌 1 小时。真空除去溶剂得到固体残留物。然后将体系放在手套箱中, 固体残留物重新溶解于约 8mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 然后转移到玻璃小瓶中。溶液用戊烷分层, 并在室温下扩散过夜, 得到紫红色结晶  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{Pi-Pr}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 。扩散发生后冷却至  $-35^\circ\text{C}$  可提高产率。产率: 895mg, 95%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): d 1.38 (dd, 18H,  $\text{Ru} = \text{CH-PCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.3\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 16.5\text{Hz}$ ), d 1.42 (dd, 18H,  $\text{Ru-PCH}(\text{CH}_3)$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 15.7\text{Hz}$ ), d 2.69-2.63 (二阶多重峰, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1\text{Hz}$ ), d 3.00-2.93 (二阶多重峰, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.2\text{Hz}$ ), d 17.35 (dd, 1H,  $\text{Ru} = \text{CH}$ ,  $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 36\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 1.8\text{Hz}$ )。  $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) = d 97.6 (s, 1P,  $\text{Ru-P}^i\text{Pr}_3$ ), d 57.6 (s, 1P,  $\text{Ru} = \text{CH-P}^i\text{Pr}_3$ )。  $^{11}\text{B}$  NMR = d-17.5 (s,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ )。  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): d 17.7 (s,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ), d 19.5 (s,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ), 22.0 (d,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 39.6\text{Hz}$ ), d 27.6 (d,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 26.7\text{Hz}$ ), d 136.3 (dt,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 244.5\text{Hz}$ ) 138.3 (dt,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 244.8\text{Hz}$ ) 和 148.2 (d,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 240.6\text{Hz}$ ) 所有的  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  信号, d 240.5 (宽峰,  $\text{Ru} = \text{CH}$ )。

## [0198] 实施例 5

[0199]  $(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PiPr}_3)]^+(\text{BF}_4)^-$  的合成

[0200] 本实施例描述了在前实施例所制备的配合物的同系物的制备, 但是  $(\text{BF}_4)^-$  盐而不是  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  盐:

[0201] 将化合物  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2a, 271mg, 0.537mmol) 称入装有搅拌棒和侧颈上装有隔膜的 50mL 两颈圆底烧瓶中, 该体系在真空系统中抽真空。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20mL) 冷凝在固体上, 系统暖至室温。然后, 在室温下注入 54 重量%的  $\text{HBF}_4$  乙醚溶液 (74mL, 0.537mmol), 立即可观察到颜色变为深棕绿色。溶液搅拌 1 小时, 真空下除去溶剂。体系转入手套箱中, 蒸发后所得的固体残留物重新溶解于最少量的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (约 2mL) 中。加入戊烷则形成绿色微晶固体沉淀。通过吸管倒出溶液, 固体在高真空下干燥。产率: 224mg, 70%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): d 1.38 (dd, 18H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 6.8\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.5\text{Hz}$ ), d 1.42 (dd, 18H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 7.0\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.3\text{Hz}$ ), d 2.69-2.80 (二阶多重峰, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ), d 3.17-3.06 (二阶多重峰, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{-CH-P}$ ), d 17.65 (d, 1H,  $\text{Ru} = \text{CH}$ ,  $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 35.5\text{Hz}$ )。  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) = d 97.8 (s, 1P, Ru-P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>), d 58.5 (s, 1P, Ru = CH-P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR = d-1.9 (s, BF<sub>4</sub>).

[0202] 实施例 6

[0203] (Cy<sub>3</sub>P)Cl<sub>2</sub>Ru = CH(PCy<sub>3</sub>)<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (3b) 的合成

[0204] 将 (Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru ≡ C: (2b, 150mg, 0.201mmol) 和 [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (166mg, 0.201mmol) 置入 25mL 圆底烧瓶中, 该烧瓶装有带 Kontes 阀的玻璃连接器, 并连于真空系统上。将烧瓶抽真空, 在 -78 °C 下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15mL) 转移到固体上。系统暖至室温并搅拌 1 小时。真空除去溶剂得到褐色残留物。戊烷 (20mL) 在真空下转移到残留物上, 体系超声处理 5 分钟, 得到绿紫色残留物。固体沉降下来后通过套管倾到出液体, 留下的紫色残留物在完全真空条件下干燥过夜。产率: 250mg, 87%。或者, 该产物可以通过溶解于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10mL) 而后用戊烷分层来重结晶。两相扩散 3-4 天后, 以实际上定量的产率得到黑紫色结晶。 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : d 1.18-1.96 (复杂多重峰, 66H, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>), d2.29-2.41 (m, 3H, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>), d 2.60-2.72 (m, 3H, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>), d 17.45 (dd, 1H, Ru = CH, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 36.6Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 1.6Hz), <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : d 56.3 (s, 1P, Ru = CH(PCy<sub>3</sub>)), d 88.7 (s, 1P, Cy<sub>3</sub>P-Ru). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR = d-17.4.

[0205] 实施例 7

[0206] (H<sub>2</sub>IMes)Cl<sub>2</sub>Ru = CH(PCy<sub>3</sub>)<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (3c) 的合成

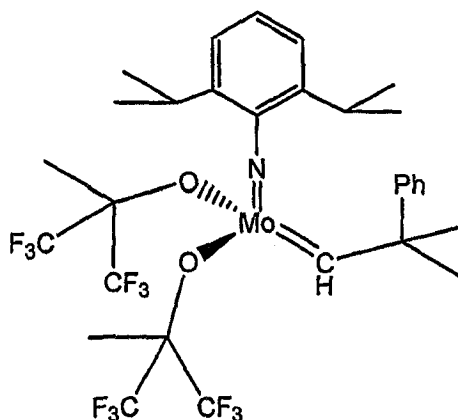
[0207] 将 (H<sub>2</sub>IMes)(Cy<sub>3</sub>P)Cl<sub>2</sub>Ru ≡ C: (2c, 80mg, 0.10mmol) 和 [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (86mg, 0.10mmol) 加入 25mL 圆底烧瓶中, 该烧瓶安装有带 Kontes 阀的玻璃连接器, 并连于真空系统上。将烧瓶抽真空, 在 -78 °C 下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15mL) 真空转移到固体上。系统暖至室温并搅拌 1 小时。真空除去溶剂得到褐色残留物。戊烷 (20mL) 真空转移到固体上, 体系超声处理 5 分钟, 得到褐色悬浮液。在固体沉降后通过套管倾出溶剂, 留下的褐色粉末在完全真空条件下干燥 1 小时。产率: 150mg, 95%。 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : d 1.26-1.11 (m, XH, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>), d 1.83 (宽 m, XH, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>), d 2.37 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>-Mes), d2.38 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>-Mes), d 4.21 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>IMes 中的桥), d7.01 (s, 4H, m-CH<sub>3</sub>-Mes), d17.7 (d, 1H, Ru = CH). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : d54.05 (Ru = CH(PCy<sub>3</sub>)) <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR = d-17.4。固体状态下化合物的结构通过 X 射线衍射法确定, 选出的键长和键角列于图 4。在图 4 中, 选出的键长 (Å) 如下: Ru-C(1), 1.817(2); Ru-C(2), 1.988(2); Ru-Cl(1), 2.2951(5); Ru-Cl(2), 2.2809(5); P-C(1), 1.805(2)。选出的键角 (°) : C(1)-Ru-C(2), 100.07(7); Cl(1)-Ru-Cl(2), 150.51(2); Cl(1)-Ru-C(1), 103.15(6); Cl(2)-Ru-C(1), 102.79(6); Cl(1)-Ru-C(2), 96.14(5); Cl(2)-Ru-C(2), 92.90(5)。选出的扭转角度 (°) : C(2)-Ru-C(1)-P, -175.06(11)。

[0208] 实施例 8

[0209] 环合易位反应中相对催化活性的比较

[0210] 二乙基二烯丙基丙二酸酯的环合易位反应的催化在所测试的每个催化剂的标准条件下进行, 用 1% 摩尔的催化剂载荷。所测试的催化剂是配合物 1c、配合物 3b、配合物 3c、(H<sub>2</sub>IMes)Cl<sub>2</sub>(3-Br-py)Ru = CHPh 和具下述结构的 Schrock's 钼亚烷基

[0211]



[0212] 催化剂的储备液在干燥箱中制备,将 0.0025mmol 称入 1.0mL 刻度的烧瓶中,溶于  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 。从该溶液中转移 400  $\mu\text{L}$  (0.001mmol) 到 NMR 管中,用橡胶隔膜封闭并用 parafilm 胶膜包裹。将 1.00mmol 二烯称入 1.0mL 计量的容量瓶中然后加  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  至刻度水平,配制了单独的  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  二烯储备液。用密封注射器从该二烯溶液中取出 100  $\mu\text{L}$ ,与含有溶解的催化剂的 NMR 管一起拿出干燥箱。NMR 管浸入干冰 / 丙酮浴中 ( $-78^\circ\text{C}$ ),二烯溶液通过橡胶隔膜慢慢注入管内。晃动样品,引入预冷到  $0^\circ\text{C}$  的 NMR 探针。样品平衡后,通过测定二乙基二烯丙基丙二酸酯相对于产物的亚甲基共振的消失来每隔 3-10 分钟 (取决于催化剂) 自动检测  $0^\circ\text{C}$  下的反应进程。图 4 表明了二乙基二烯丙基丙二酸酯的 RCM 的相对转化速率。图表中所用符号如下:■ - 配合物 1c;▲ - 配合物 3b;● - 配合物 3c;★ -  $(\text{H}_2\text{IMes})\text{Cl}_2(3\text{-Br-py})\text{Ru} = \text{CHPh}$ ;◆ - Schrock's 钼亚烷基。

[0213] 从图 4 可推断出,在配合物 3b 和 3c 的卡宾配体上的磷取代基的拉电子性质不阻碍其介导烯炔易位的能力;相对于催化剂前体 1c,它们是非常活跃的 RCM 催化剂。即,催化剂前体 1c 是弱的引发剂,4 小时后仅能达到约 25% 的转化。配合物 3b 进展稍好,4 小时后转化率约为 90%,而 Schrock's 催化剂在该时间框架内以相似的进程介导反应。配合物 3b 曲线的 s 形表明  $0^\circ\text{C}$  时,该催化剂不同的引发对增殖活性;见 Dias(1997),同上。然而,用配合物 3c 时转化非常快, $0^\circ\text{C}$  时仅在 2 小时后就达到大于 90% 的转化率,是同样条件下 Schrock 催化剂的两倍,值得注意的是,其胜于含有相对不稳定的 3-溴吡啶配体的快速引发 Grubbs 催化剂。此外,配合物 3c 的 RCM 速率与最好的 Blechert 催化剂 (Wakamatsu 等 (2002) *Angew. Chem.* 114 :2509) 从定性方面看是相似的,而后者是不容易得到的易位催化剂。

[0214] 实施例 9

[0215]  $(\text{H}_2\text{IMes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CMe}(\text{PCy}_3)]^+[\text{BFR}_4]^-$  的合成

[0216] 将  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2c, 80mg, 0.10mmol) 和  $[\text{Me}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$  (15mg, 0.10mmol) 加入 25mL 圆底烧瓶中,该烧瓶安装有带 Kontes 阀的玻璃连接器,并连于真空系统上。将烧瓶抽真空,在  $-78^\circ\text{C}$  下  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) 真空转移到固体上。系统暖至室温并搅拌 1 小时。真空除去溶剂后,将戊烷 (20mL) 真空转移到固体上,混合物超声处理 5 分钟,得到悬浮液。通过套管倾倒出溶剂后,粉末真空干燥。

[0217] 实施例 10

[0218]  $(\text{H}_2\text{IMes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHCH}_2(\text{PPh}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  的合成

[0219] 将  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1c, 85mg, 0.10mmol) 和  $[\text{H}_2\text{C} =$

$\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^+[\text{BF}_4]^-$  (39mg, 0.10mmol) 加入 25mL 圆底烧瓶中, 该烧瓶安装有带 Kontes 阀的玻璃连接器, 并连于真空系统上。将烧瓶抽真空, 在  $-78^\circ\text{C}$  下  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) 真空转移到固体上。系统暖至室温并搅拌 1 小时。真空除去溶剂后, 将戊烷 (20mL) 真空转移到残留物上, 混合物超声处理 5 分钟, 得到悬浮液。倾倒入溶剂后固体用另外的戊烷洗涤至洗涤液无色。所得粉末真空干燥。

[0220] 实施例 11

[0221]  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{py})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHCH}_2(\text{PPh}_3)^+[\text{BF}_4]^-$  的合成

[0222] 将  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (73mg, 0.10mmol) 和  $[\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^+[\text{BF}_4]^-$  (39mg, 0.10mmol) 加入 25mL 圆底烧瓶中, 该烧瓶安装有带 Kontes 阀的玻璃连接器, 并连于真空系统上。将烧瓶抽真空, 在  $-78^\circ\text{C}$  下  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) 真空转移到固体上。系统暖至室温并搅拌 4 小时。真空除去溶剂后, 将戊烷 (20mL) 真空转移到固体上, 混合物超声处理 5 分钟, 得到悬浮液。通过套管倾倒入溶剂后, 粉末真空干燥。

[0223] 实施例 12

[0224]  $(\text{H}_2\text{IMes})(\text{py})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)^+[\text{BF}_4]^-$  的合成

[0225] 将  $(\text{H}_2\text{IMes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)^+[\text{BF}_4]^-$  (3c, 86mg, 0.10mmol) 加入 25mL 圆底烧瓶中, 该烧瓶安装有带 Kontes 阀的玻璃连接器, 并连于真空系统上。将烧瓶抽真空, 在  $-78^\circ\text{C}$  下  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) 真空转移到固体上。通过注射器加入过量的吡啶 (100  $\mu\text{l}$ , 1.2mmol), 系统暖至室温并搅拌 4 小时。真空除去溶剂后, 将戊烷 (20mL) 真空转移到固体上, 混合物超声处理 5 分钟, 得到悬浮液。通过套管倾倒入溶剂后, 粉末于真空下小心地干燥。

[0226] 实施例 13

[0227]  $(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (2c) 的另一种合成和纯化

[0228] 在手套箱中, 将  $(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CHPh}$  (1.00g, 1.18mmol) 溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) 中, 室温下加入 Feist 酯 (200mg, 1.18mmol) 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) 溶液。反应混合液室温下搅拌 15 小时。减压除去可挥发物, 得到腊状褐色固体, 加入戊烷 (15mL) 然后超声处理 10 分钟。通过注射器除去戊烷且将戊烷 / 超声过程重复两次。然后将产物溶解于负载在二氧化硅柱 (4 $\times$ 4cm) 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) 中。柱子用 1 : 1 的正己烷 : 乙酸乙酯混合液淋洗, 收集黄色部分。真空除去挥发物。所得沙状固体含有结晶的乙酸乙酯, 但是, 通过将把固体溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) 并减压除去挥发物这个过程重复三遍即可除去所有乙酸乙酯。所得腊状棕色固体用戊烷 (10mL) 研磨 (triturate), 得到纯的  $[(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}]$  沙状固体 (725mg, 80%)。这种纯化方法得到的产物不含未鉴定的少量杂质, 而这种杂质是会导致分离纯的  $[(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  时并发其它问题。光谱特征符合之前的报道, 见 Carlson (2002), 如上引用。

[0229] 实施例 14

[0230]  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)^+[\text{BF}_4]^-$  的另一种合成

[0231]  $(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (100mg, 0.13mmol) 溶解于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) 中, 冷却至  $-78^\circ\text{C}$ 。逐滴加入  $\text{HBF}_4$  (0.174M 的乙醚溶液, 0.75mL, 0.130mmol)。反应混合液暖至室温, 搅拌 2 小时。减压除去可挥发物, 得到腊状暗褐色固体, 加入戊烷 (15mL) 然后超声处理 10 分钟。通过注射器除去戊烷得到褐色固体。所得固体含少量 (< 5%) 未反应的起始原料。在二氯甲烷 / 戊烷在  $-30^\circ\text{C}$  下重结晶得到纯的 (通过  $^1\text{H}$  NMR 谱判断)  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} =$

$\text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  (89mg, 80%)。

[0232] 实施例 15

[0233]  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{OTf}]^-$  的合成

[0234]  $(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}$ : (200mg, 0.259mmol) 称入 50mL 圆底烧瓶中, 并溶于 5mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。向此溶液中一次性加入三氟乙酸 (38.9mg, 0.259mmol) 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) 溶液。可立刻观察到颜色由黄色变为深褐色。溶液搅拌 30 分钟, 真空除去溶剂得到棕褐色固体。该固体悬浮于戊烷 (15mL) 中, 搅拌 10 分钟, 通过套管倾除溶剂, 产物真空干燥。产率是定量的。光谱特征与报道的  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  一致, 除了那些对应于新的平衡离子的信号:  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): d-79.0 (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )。

[0235] 实施例 16

[0236]  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{BPh}_4]^-$  的合成

[0237]  $[(\text{IH}_2\text{Mes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} \equiv \text{C}]$  (500mg, 0.648mmol) 在 50mL 圆底烧瓶中溶解于 15mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 然后一次性加入三氟乙酸 (97.2mg, 0.648mmol) 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) 溶液。反应混合液室温搅拌 45 分钟, 然后在该褐色溶液中一次性加入固体  $\text{NaBPh}_4$ 。该悬浮液室温搅拌 1 小时, 然后在冰箱中冷至  $-35^\circ\text{C}$  过夜, 使  $\text{NaOTf}$  副产物完全沉淀。混合物通过硅藻土过滤, 然后将溶剂蒸发, 得到棕褐色粉末。几个批次的  $^1\text{H}$  和  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR 谱图显示该粗品化合物是纯净的, 不必进一步处理。光谱特征与报道的  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  一致, 除了那些对应于新的平衡离子的信号:  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 7.30 (宽, o- $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ ), 6.99 (t, m- $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ ), 6.86 (t, p- $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ )。  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): -7.23 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ )。

[0238] 实施例 17

[0239] 用 X 射线衍射确定结构

[0240] 在实施例 15 和 16 中制备的固体状态的化合物的结构是由 X 射线衍射法确定的, 分别列于图 5 和 6, 含选择的键长和键角。在两种情况下, 平衡离子和钌中心间均未发现紧密接触; 对于  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{OTf}]^-$  (图 5), 所有距离都大于 6.99 Å; 对于  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{BPh}_4]^-$  (图 6), 所有距离均大于 7.83 Å。在阳离子钌部分, 距离和角度均与所报道的  $(\text{IH}_2\text{Mes})\text{Cl}_2\text{Ru} = \text{CH}(\text{PCy}_3)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  一致 (在实验误差内) (见实施例 7 和图 3)。

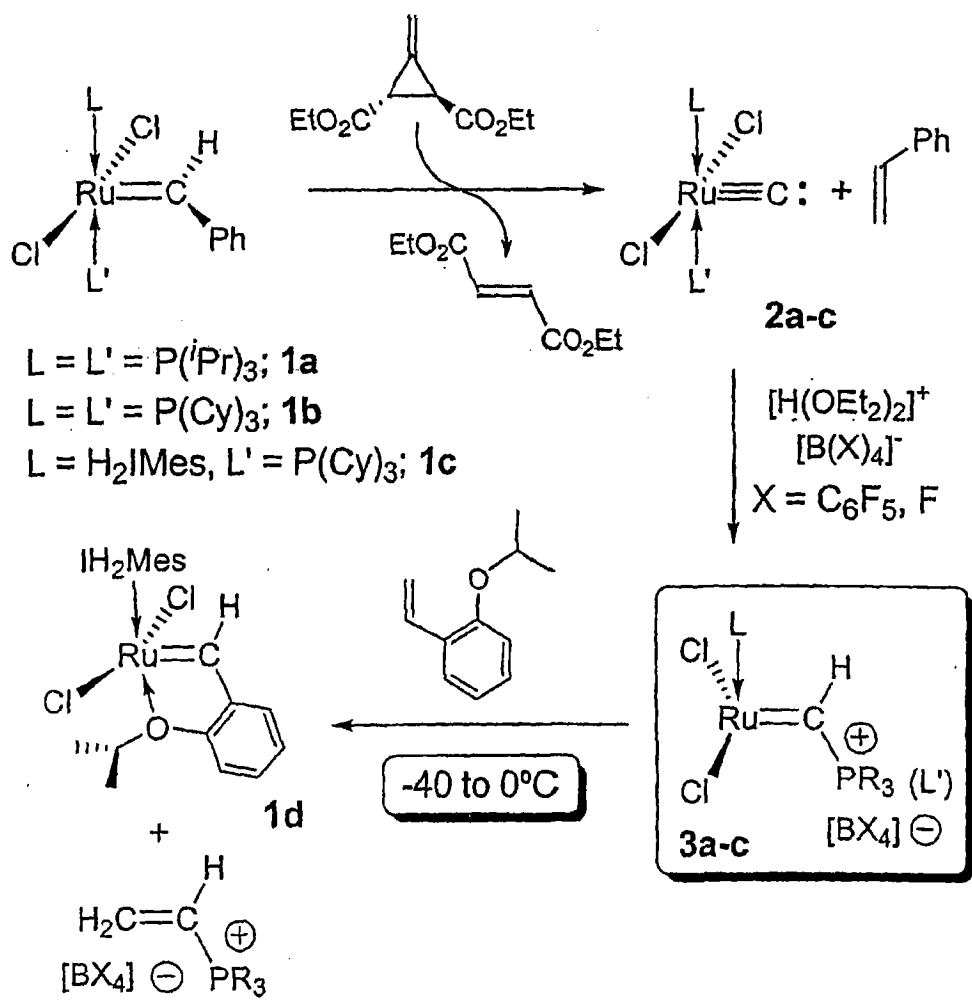


图 1

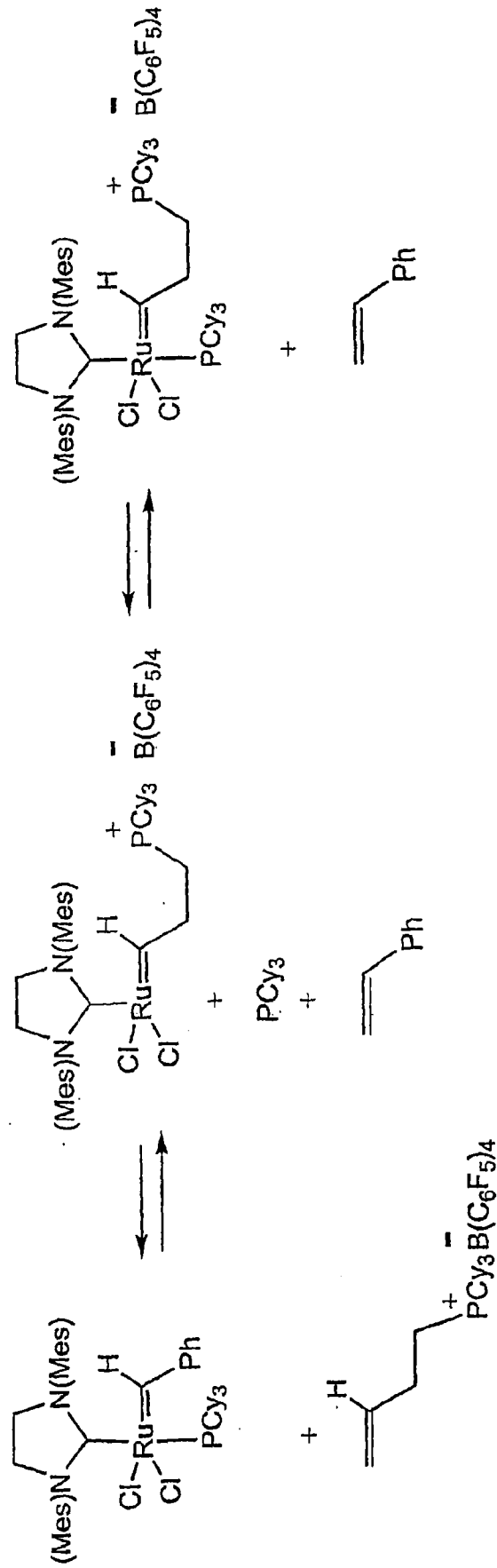


图 2

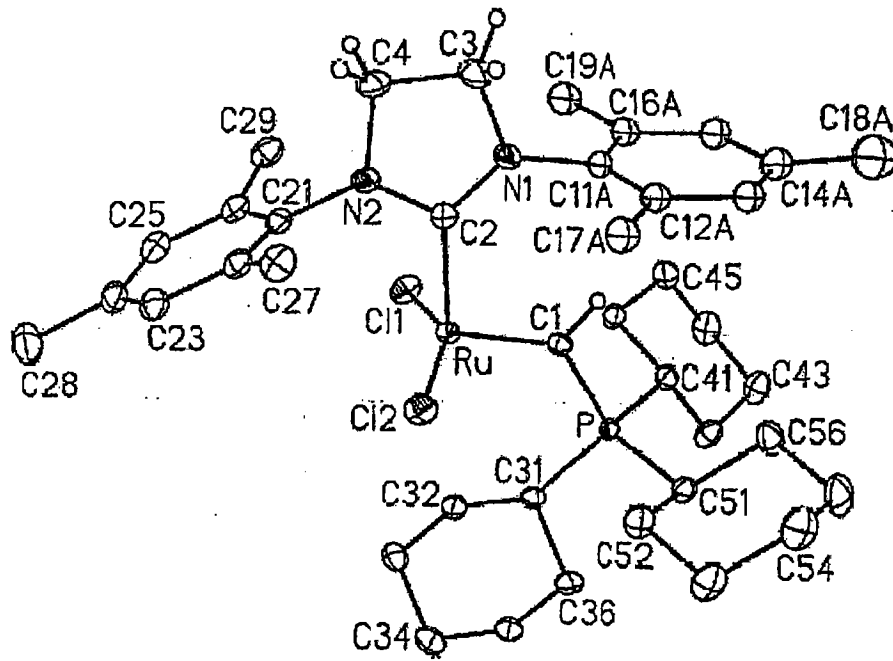


图 3

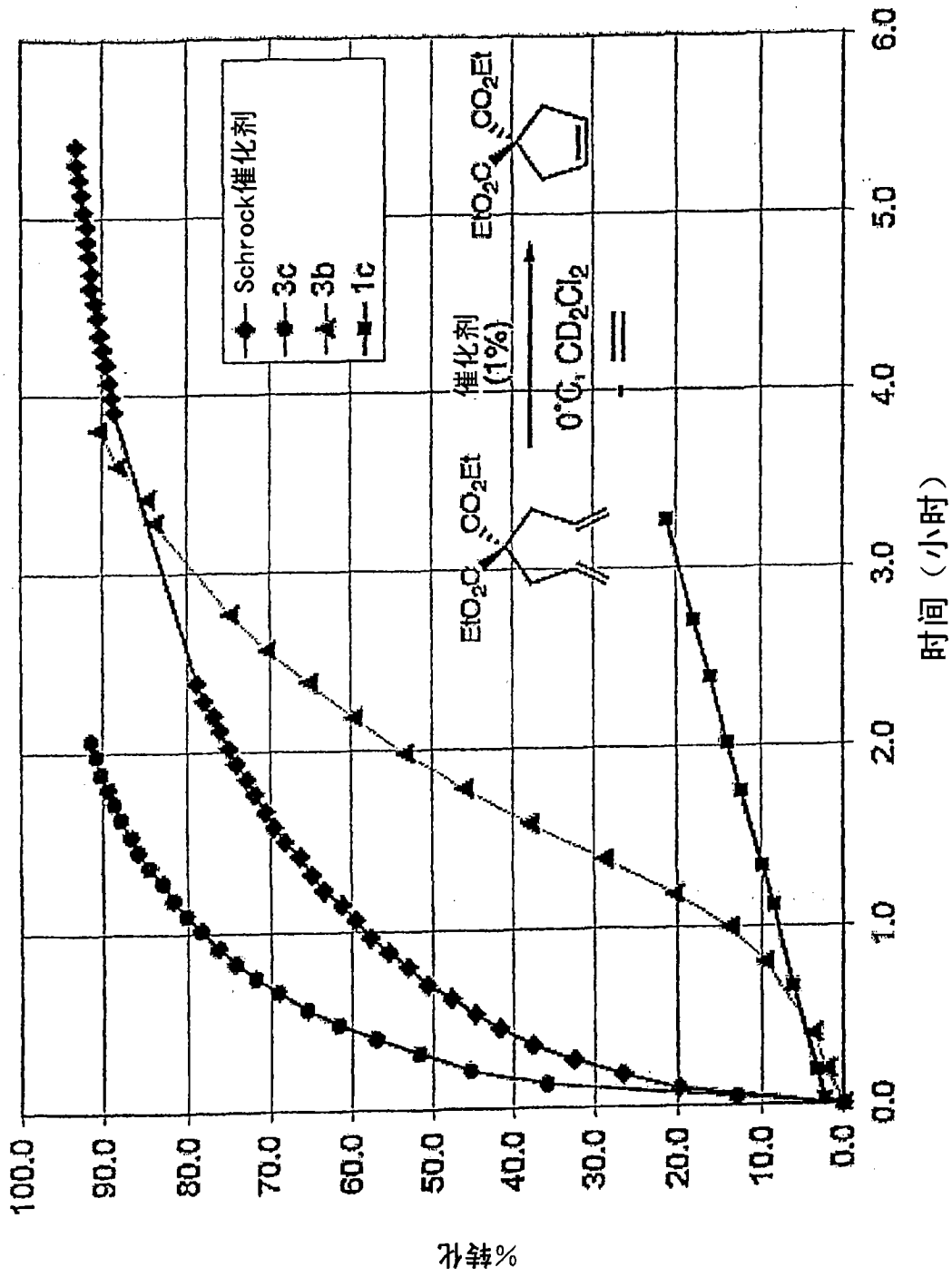


图 4



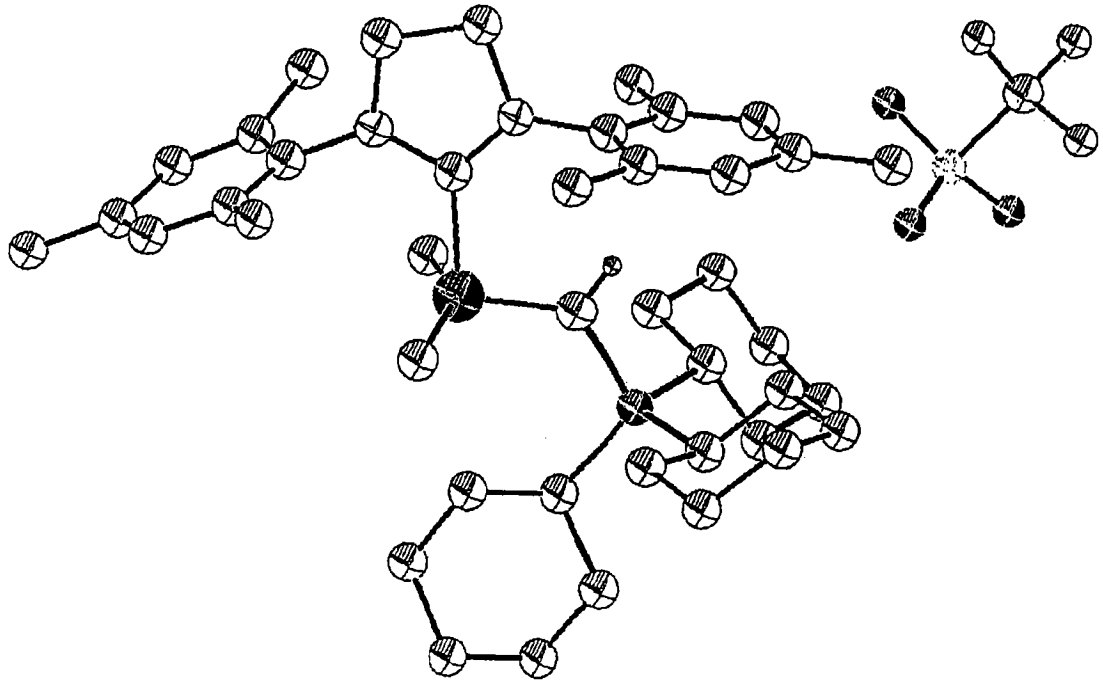


图 5

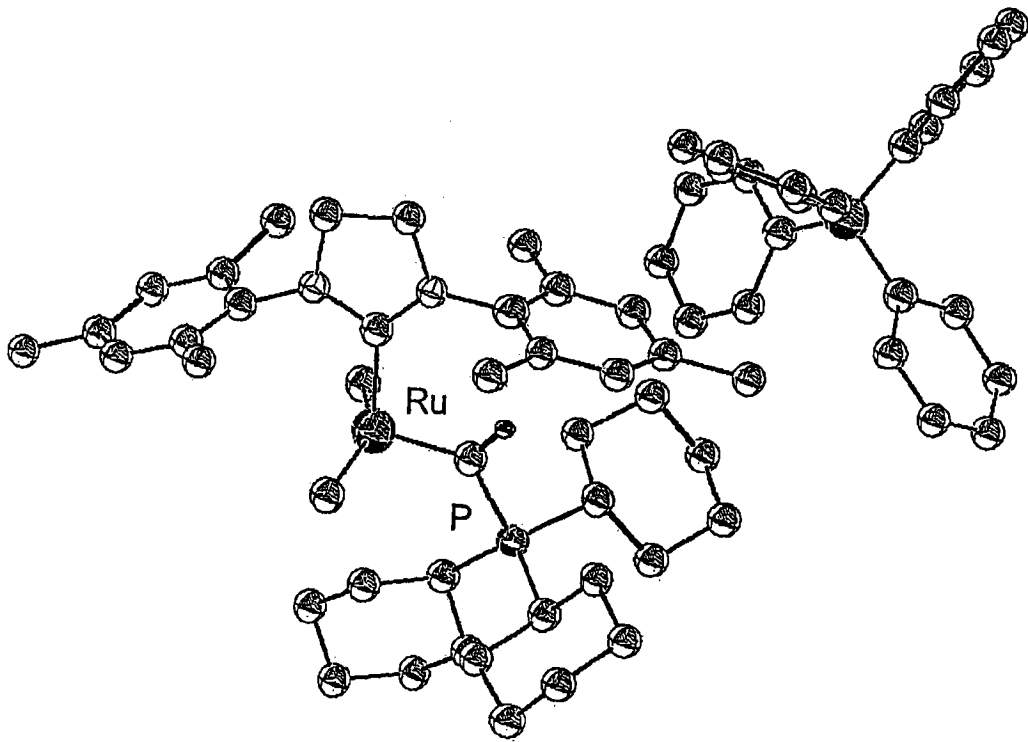


图 6